

Gelu Bourceanu

FUNDAMENTELE TERMODINAMICII CHIMICE

$$\Delta S_{univ.} = - \frac{\Delta G_{sist.}}{T} > 0$$

CIII-10369

Gelu BOURCEANU

FUNDAMENTELE
TERMODINAMICII
CHIMICE

FUNDAMENTELE
TERMODINAMICII
CHIMICE

Ediția a II-a, 1982



13-695
B.C.U. - IASI

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Referenți științifici: **Prof. univ. dr. Dan GEANĂ**
Prof. univ. dr. Ionel Maricel POPA

Redactor: Dana LUNGU

ISBN 973-703-138-5

© EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA”, 2005
700511 – IAȘI, STR. PĂCURARI NR. 9, TEL/FAX (0232) 314947

Gelu BOURCEANU

FUNDAMENTELE TERMODINAMICII CHIMICE

Ediția a II-a, revăzută și adăugită



137666
B.C.U. - IASI



EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA”
IAȘI – 2005

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
BOURCEANU, GELU

Fundamentele termodinamicii chimice / Gelu Bourceanu.

– Ed. a 2-a, rev. – Iași: Editura Universității „Al. I. Cuza”, 2005

Bibliogr.

ISBN 973-703-138-5

544.3(075.8)

PREFAȚĂ LA EDIȚIA I

Acesta este cursul de Termodinamică chimică pe care-l predau studenților Facultății de Chimie, secția Chimie pură, de la Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași.

Deși cursul se adresează în primul rînd studenților, conținutul său dezvăluie două aspecte: unul științifico - didactic iar celălalt practic. Să mă explic.

Termodinamica fenomenologică, ca știință fundamentală a evoluției sistemelor, operează cu multe variabile de stare: parametrii de stare și funcții de stare. Pentru o înțelegere cît mai exactă a semnificației fizice, fiecare dintre aceste funcții au fost introduse mai întîi calitativ și apoi s-au tratat cantitativ, obținînd ecuațiile matematice ce le definesc. În plus, în carte se dau exemple numerice de calcul al acestor funcții, ceea ce facilitează mult aprofundarea acestora.

Referitor la aspectul practic, conținutul acestei lucrări aduce în prim plan multe aplicații ale termodinamicii în sisteme fizice și chimice reale. De exemplu, calculul efectelor termice de dizolvare sau de reacție, determinarea temperaturii flăcărilor etc. sînt necesare în elaborarea bilanțurilor energetice ale proceselor fizico - chimice. Calculul *a priori* al compoziției de echilibru chimic presupune cunoașterea coeficienților de fugacitate și de activitate a participanților la reacție. Ecuațiile lui Poisson ce descriu procesele adiabactice permit calculul teoretic al numărului de trepte ale unui compresor. Am enumerat doar cîteva exemple de aplicații ce se găsesc în această carte.

Tratarea cantitativă a fenomenelor fizice și chimice necesită un aparat matematic adecvat. Capitolele de Calcul diferențial și integral, Algebră liniară, Ecuații diferențiale și Analiza numerică, folosite în această carte, nu depășesc nivelul cunoștințelor primite de către studenți la cursurile de matematică.

Lucrarea se adresează studenților de la facultățile de Chimie și Chimie industrială, Metalurgie și Farmacie dar, în egală măsură, și specialiștilor din instituturile de cercetări și industrie.

Îmi exprim pe această cale mulțumirile mele colegilor mai tineri, lector Adrian Bîrzu și asistent Jenel Vatamanu, cu care am discutat multe aspecte teoretice din această lucrare. Pregătirea profesională a acestor doi colegi, dublată de ambiția lucrului bine făcut, s-au concretizat printr-o tehnoredactare computerizată impecabilă. Mai mult, marea majoritate a reprezentărilor grafice, cuprinse în figuri ce se găsesc chiar în teoria generală, redau cazuri concrete, reale.

De asemenea, autorul mulțumește d-lui subinginer Florin Vaipan care a tehnoredactat peste 500 de pagini din această carte.

Eu știu că unele cărți vorbesc cu cititorul iar altele nu.

Sînt convins că această carte va purta un dialog util și agreabil cu cei ce o vor citi.

Iași, 21 mai, 1998

G. Bourceanu

PREFAȚĂ LA EDIȚIA II

Prima ediție a acestei lucrări a apărut în anul 1998, tot la Editura Universității "Al. I. Cuza" din Iași. Și această lucrare, ca și precedenta, constituie cursul pe care-l predau studenților Facultății de chimie, secția chimie pură, de la Universitatea noastră. Pe parcursul celor șapte ani, de la ediția precedentă, la noua ediție am adus îmbunătățiri substanțiale. Au fost introduse noi subcapitole și paragrafe iar altele au fost scoase. Asta nu înseamnă că acestea din urmă nu mai prezintă interes dar, adăugînd și pe cele noi, cartea devenea prea voluminoasă. Cei interesați le pot găsi în prima ediție sau, chiar, în prima variantă apărută în 1989. În general, toate capitolele au fost restructurate, atît din punct de vedere al tratamentului matematic cît și al conținutului științific. Frazele au fost mai concis reformulate, ideile mai bine precizate.

Odată cu trecerea la procesul Bologna, Licență - Master - Doctorat, cu structura, 3 + 2 + 3, numărul de ore de curs, seminar și laborator, în primii trei ani, s-au redus. Din acest motiv, studiul individual va avea un rol extrem de important. Pentru a facilita acest deziderat au fost introduse mai multe aplicații care vor face mai accesibilă înțelegerea fundamentelor termodinamicii. În plus, lucrarea pune un mare accent pe o expunere fenomenologică detaliată a mărimilor termodinamice, evident, fără a neglija tratamentul matematic.

Lucrarea se adresează studenților de la facultățile de Chimie, Chimie industrială, Metalurgie și Farmacie dar și studenților de la alte facultăți care își aleg chimia ca a doua specializare. În egală măsură, lucrarea este utilă doctoranzilor ce elaborează o teză de doctorat în domeniul chimiei sau ingineriei chimice.

Autorul mulțumește colegilor Adrian Bîrzu, Lavinia Onel și Mircea Apostu pentru numeroasele discuții avute asupra multor aspecte teoretice și aplicații numerice. În mod deosebit, îi mulțumesc d-nei Lavinia Onel care a parcurs "cu creionul în mînă" toată cartea de la prima ediție. Deoarece am primit doar cîteva observații, am înțeles că am făcut o lucrare bună. Prezenta ediție o consider și mai bună. De asemenea, mulțumesc d-lui subinginer Florin Vaipan care a contribuit substanțial la tehnoredactarea acestei lucrări.

Cu recunoștință soției mele pe înțelepciunea căreia am clădit această carte.

Iași, iunie, 2005

G. Bourceanu

CUPRINS

INTRODUCERE	1
Noțiunea de sistem termodinamic	1
1 STAREA GAZOASĂ	4
1.1 Gazele perfecte	4
1.1a Legea compresibilității izoterme (Boyle - Mariotte)	4
1.1b Legea dilatării termice la presiune constantă (Gay - Lussac)	5
1.1c Legea creșterii termice a presiunii la volum constant (Charles).....	7
1.2 Ecuația de stare a gazelor perfecte.....	9
1.3 Constante de material: α , κ_T și β	11
1.4 Amestecuri de gaze perfecte.....	13
1.4.1 Legea lui Dalton și Amagat.....	14
1.4.2 Masa molară medie.....	15
1.5 Gazele reale.....	17
1.5.1 Ecuația de stare a gazelor reale Ecuația van der Waals.....	19
1.5.1.1 Ecuații viriale pentru gaze reale.....	24
1.5.2 Parametrii critici T_c , p_c și V_{mc}	25
1.5.3 Calculul parametrilor critici T_c , p_c și V_{mc} și principiul stărilor corespondente Ecuația de stare redusă.....	27
1.5.4 Ecuațiile de stare Peng - Robinson și Dan Geană ale gazelor reale.....	30
2 VARIABLE DE STARE	41
2.1 Definiții și clasificare.....	41
Proprietățile funcțiilor de stare.....	42
2.2.1 Aplicații ale determinantului Jacobian la funcțiile termodinamice.....	44
2.3 Variabile extensive și intensive Funcții omogene de ordinul unu și zero...	48
2.4 Mărimi parțial molare.....	51
2.5 Calculul mărimilor parțial molare.....	54
2.5a Metoda intersecțiilor (interceptelor).....	54
2.5b Metoda mărimilor molar aparente.....	56
2.6 Studiul variabilelor extensive și intensive în sisteme în care au loc reacții chimice.....	62
2.6.1 Sisteme cu o singură reacție Avansarea reacției, ξ	62
2.6.2 Sisteme cu reacții simultane.....	65
2.6.3 Reacții chimice în sisteme deschise.....	67
3 PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII	70
3.1 Temperatura absolută.....	70
3.2 Scala temperaturii absolute.....	73
4 PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII (PRINCIPIUL CONSERVĂRII ENERGIEI)	75
4.1 Energia, lucrul de proces și căldura.....	75
4.1.1 Modificarea energiei prin schimb de lucru mecanic.....	75

4.1.1a Destinderea izoterm - reversibilă.....	77
4.1.1b Destinderea unui gaz împotriva presiunii externe constante.....	78
4.1.2 Modificarea energiei sistemului prin schimb de căldură.....	80
4.2 Echivalența dintre lucru și căldură Echivalentul mecanic al caloriei.....	81
4.3 Energia internă Ecuatii de definiție.....	83
4.3.1 Variația energiei interne cu parametri T, V și ξ	87
Efectul termic diferențial și integral.....	90
4.4 Entalpia Ecuatii de definiție.....	94
4.4.1 Variația entalpiei cu variabilele T, p și ξ	95
4.4.2 Relații între energia internă și coeficienții termici $C_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$ și $h_{T,p}$	98
4.4.3 Relații între coeficienții termici.....	100
4.5 Variația capacității calorice cu temperatura.....	104
4.5.1 Metode de evaluare a coeficienților din ecuația polinomială	107
Metoda celor mai mici pătrate.....	108
4.6 Aplicații ale principiului I al termodinamicii în procese fizice.....	111
4.6.1a Transformarea izoterm - reversibilă.....	111
4.6.1b Transformarea izoterm-izobar ireversibilă.....	112
4.6.2 Transformarea izocoră.....	114
4.6.3 Transformarea izobară.....	115
4.6.4 Transformarea adiabetică.....	117
4.6.5 Transformarea politropă.....	122
5 TERMOCHIMIA	127
5.1 Starea standard Efectul termic standard.....	127
5.2 Entalpia de formare standard.....	129
5.2.1 Entalpia de formare a compușilor ionici solizi. Ciclul Haber - Born....	134
5.2.2 Entalpia de formare a compușilor în soluție.....	135
5.2.3 Entalpia de formare a ionilor independenți în soluție.....	136
5.2.4 Entalpia de hidratare a ionilor independenți.....	139
5.3 Entalpia de combustie standard.....	140
5.3.1 Temperatura flăcărilor.....	141
5.4 Legea lui Hess.....	143
5.5 Ecuatia lui Kirchhoff Dependența efectului termic de reacție de temperatură.....	146
5.6 Calculul efectelor termice standard de reacție.....	149
5.7 Efecte termice de dizolvare și diluare.....	157
5.7.1 Aspecte energetice calitative.....	157
5.7.2 Efectul termic integral de dizolvare.....	157
5.7.3 Efectul termic diferențial de diluare și diferențial de dizolvare.....	159
5.7.4 Efectul termic integral de diluare.....	163
6 PRINCIPIUL DOI AL TERMODINAMICII (PRINCIPIUL CREĂRII ENTROPIEI)	168
6.1 Transformări reversibile și ireversibile.....	168
6.1.1 Destinderea și comprimarea izotermă ca două procese reversibile.....	170

6.2 Ciclul Carnot.....	174
6.2.1 Concluziile ciclului Carnot.....	178
6.3 Entropia.....	182
6.3.1 Variația entropiei în transformări ireversibile.....	186
6.3.2 Ecuația de bilanț a entropiei.....	188
6.3.3 Variația entropiei în procese fizice reversibile.....	191
6.3.3a Variația entropiei cu temperatura.....	192
6.3.3b Variația entropiei în tranziții de fază.....	193
6.3.3c Variația entropiei în procesul de destindere și comprimare a unui gaz perfect.....	194
6.3.3d Interpretarea moleculară a creșterii entropiei în procesul de destindere izotermă.....	195
6.3.3e Variația entropiei într-o destindere adiabatică reversibilă.....	196
6.3.4 Variația entropiei în procesul de destindere izoterm-izobară.....	198
6.3.5 Entropia de amestecare a două gaze.....	200
6.3.6 Interpretarea statistică a entropiei.....	205
6.3.6.1 Ecuația entropiei configuraționale a lui Boltzmann.....	211
6.3.6.1a Calculul constantei lui Boltzmann, k_B	213
6.3.6.1b Reversibilitate, ireversibilitate și probabilitate termodinamică.....	213
6.3.7 Postulatul lui Planck (Principiul III al termodinamicii). Determinarea valorii absolute a entropiei.....	216
6.3.7.1a Entropia configurațională reziduală.....	218
6.3.7.1b Entropia de formare standard.....	219
6.3.7.2 Variația entropiei în sisteme cu reacții chimice.....	221
6.3.8 Legea de distribuție a lui Boltzmann Funcții de partiție.....	222
7 POTENȚIALE TERMODINAMICE.....	228
7.1 Noțiunea de potențial.....	228
7.2 Potențialele Helmholtz și Gibbs.....	229
7.2.1 Interpretarea fizică a energiei Helmholtz și Gibbs.....	231
7.2.2a Variația energiei Gibbs cu presiunea.....	233
7.2.2b Variația energiei Gibbs cu temperatura.....	234
7.2.3 Variația energiei Helmholtz și a energiei Gibbs în sisteme chimice....	235
7.2.4 Variația energiei Gibbs în condiții standard.....	237
7.2.4.1 Energia Gibbs de formare standard.....	238
7.2.4.2 Energia Gibbs de formare a ionilor.....	239
7.2.5 Analiza entropică a variației energiei Gibbs.....	240
7.3 Producția de entropie și afinitatea chimică.....	243
7.4 Afinitatea și potențialele termodinamice.....	246
7.5 Dependența energiei Gibbs și a afinității de temperatură.....	250
7.6 Relațiile termodinamice ale lui Maxwell Aplicații ale acestora.....	254
7.6.1 Variația entropiei Cazul general.....	255
7.6.2 Relația dintre C_p și C_v Cazul general.....	257
7.6.3 Variația energiei interne și a entalpiei Cazul general.....	259

7.6.4 Coeficientul de destindere izentropic κ_s	263
7.6.5 Efectul Joule-Thomson.....	266
8 POTENȚIALE CHIMICE	276
8.1 Ecuatiile lui Gibbs.....	278
8.1a Ecuatiile lui Gibbs - Duhem.....	281
8.2 Exprimarea potențialului chimic în funcție de compoziția sistemului.....	282
8.2.1 Expresia potențialului chimic în sisteme gazoase perfecte.....	282
8.2.2 Starea de referință	285
8.2.3 Expresia potențialului chimic în sisteme gazoase reale Fugacitatea.....	286
8.2.3.1 Expresia potențialului chimic în gaze reale monocomponente.....	286
8.2.3.2 Expresia potențialului chimic în amestec de gaze reale.....	293
8.2.4 Expresia potențialului chimic în cazul fazelor condensate.....	296
8.2.4.1 Soluții lichide. Activitatea.....	296
8.2.4.1a Soluții perfecte.....	296
8.2.4.1b Soluții ideale.....	296
8.2.4.1c Soluții reale.....	297
Sistemul de referință nesimetric.....	297
Sistemul de referință simetric.....	298
8.3 Funcții termodinamice de amestecare și de exces.....	300
8.3.1 Funcții termodinamice de amestecare.....	300
8.3.1.1 Funcții termodinamice de amestecare la soluții perfecte și ideale.....	301
8.3.1.2 Funcții de amestecare la soluții reale.....	305
8.3.2 Funcții termodinamice de exces.....	307
8.3.2.1 Determinarea funcțiilor de exces.....	310
8.3.2.2. Ecuatii semiempirice ale energiei libere Gibbs de exces și ale coeficienților de activitate.....	314
Ecuatiile lui Margules cu o singură constantă.....	315
Ecuatiile lui Redlich și Kister.....	316
Ecuatia lui Wohl.....	316
Ecuatiile lui van Laar.....	317
8.3.3 Fundamentarea teoretică a ecuației lui van Laar.....	318
8.3.4 Determinarea coeficienților de activitate din parametrii de solubilitate	321
9 ECHILIBRUL ÎN SISTEME FIZICE	324
9.1a Noțiuni preliminare.....	324
9.1b Condiția de echilibru între faze.....	325
9.2 Legea fazelor a lui Gibbs.....	327
9.3 Echilibrul între faze în sisteme monocomponente.....	329
9.3.1 Sisteme cu o singură fază.....	329
9.3.2 Sisteme cu două faze.....	330
9.3.3 Sisteme cu trei faze.....	330
9.4 Ecuatia lui Clausius - Clapeyron.....	331
9.4.1 Curba de echilibru L-V pentru sisteme monocomponente.....	331
9.4.2 Ecuatii empirice ale presiunii de vapori (Antoine, Riedel, Harlecher).	335

9.4.3 Echilibrul solid-vapori (S-V).....	336
9.4.4 Echilibrul solid-lichid (S-L).....	336
9.5 Echilibrul de fază în sisteme bicomponente.....	339
9.5.1 Presiunea de vapori a soluțiilor perfecte Legea lui Raoult.....	339
9.5.2 Legea lui Raoult și Henry pentru soluții ideale.....	342
9.5.3 Presiunea de vapori a soluțiilor lichide reale.....	345
Calculul coeficienților de activitate.....	346
9.5.4 Echilibrul L-V la lichide miscibile în orice proporție.....	354
9.5.4.a Diagrama $p=f(x,y)$ la $T=\text{const.}$	354
9.5.4.b Diagrama $T=f(x,y)$ la $p=\text{const.}$	356
9.5.4.c Diagrama $y=f(x)$ la $p=\text{const.}$	358
9.5.4.1 Amestecuri azeotrope Regulile lui Gibbs - Kononov.....	359
Condiția de existență a azeotropului.....	362
9.5.4.2 Consistența termodinamică a datelor experimentale de la echilibrul L-V. Ecuația generalizată a lui Gibbs - Duhem.....	364
9.5.5 Termodinamica lichidelor parțial miscibile.....	366
9.5.5.1 Funcția de stabilitate Γ_i	373
9.5.5.2 Echilibrul L-V la lichide parțial miscibile.....	376
9.5.5.2.a Diagrama $p=f(x)$ la $T=\text{const.}$	376
9.5.5.2.b Diagrama $T=f(x)$ la $p=\text{const.}$	377
9.5.5.3 Influența temperaturii asupra miscibilității celor două faze.....	378
Ecuația temperaturii critice de solubilitate.....	378
9.5.6 Sisteme cu lichide nemiscibile.....	380
9.5.6.1 Antrenarea cu vapori.....	381
9.6 Solubilitatea gazelor în lichide.....	383
9.6.1 Coeficientul de absorbție Bunsen, α	385
9.6.2 Coeficientul de absorbție Ostwald, β	385
9.7 Proprietățile coligative ale soluțiilor.....	386
9.7.1 Creșterea temperaturii de fierbere a soluțiilor Ebulioscopia.....	387
9.7.2 Scăderea temperaturii de congelare a soluțiilor Crioscopia.....	390
9.7.3 Presiunea osmotică.....	392
9.7.4 Ecuația unificată a mărimilor coligative.....	396
9.8 Echilibrul soluție-cristal în sisteme binare.....	399
9.8.1 Echilibrul soluție concentrată-solvit solid Echilibrul de dizolvare.....	399
9.8.2 Echilibrul de fază topitură-solid în sisteme binare.....	402
9.8.2.1 Calculul termodinamic al compoziției eutecticului.....	405
9.8.2.2 Metode experimentale pentru obținerea curbelor de echilibru topitură-solid.....	407
9.9 Echilibrul de faze în sisteme ternare.....	408
Triunghiul Gibbs-Rozeboom.....	408
9.9.1 Sisteme ternare cu lichide parțial miscibile.....	409
9.9.2 Legea de distribuție a lui Nernst.....	411
9.9.3 Ecuația de optimizare a extracției.....	413

9.10 Soluții de electroliți.....	417
9.10.1.a Clasificarea electroliților.....	417
9.10.1.b Legea de diluție a lui Ostwald.....	418
9.10.2 Potențialul chimic mediu și coeficientul de activitate mediu.....	419
9.10.3 Coeficientul osmotic la electroliți.....	421
9.10.4 Metode de determinare a coeficientului de activitate ionic mediu.....	422
9.10.4.1 Metoda crioscopică.....	422
9.10.4.2 Calculul coeficientului de activitate mediu prin teoria Debye-Huckel	426
10 ECHILIBRUL CHIMIC	432
10.1 Echilibrul chimic în sisteme cu o singură reacție chimică.....	432
10.1.1 Generalități.....	432
10.1.2 Legea acțiunii maselor Constanta de echilibru	432
10.1.3 Profilul energiei Gibbs funcție de avansarea reacției.....	435
10.1.4 Expresii ale constantei de echilibru.....	445
10.1.5 Calculul constantei de echilibru și al compoziției.....	447
Gradul de conversie a componentului limitativ.....	447
10.1.6 Izoterma de reacție van't Hoff.....	456
10.1.7 Izobara de reacție van't Hoff Influența temperaturii asupra constantei de echilibru.....	460
10.1.8 Influența presiunii asupra constantei de echilibru.....	463
10.1.9 Influența gazului inert asupra echilibrului.....	466
10.1.10 Echilibrul chimic în sisteme heterogene.....	468
10.1.10a Studiul descompunerii $\text{MeCO}_3(\text{s})$	468
10.1.11 Echilibrul electrolit greu solubil - soluție.....	478
10.1.11a Produsul de solubilitate.....	478
10.1.11b Influența ionului comun asupra solubilității.....	480
10.1.12 Echilibre acido-bazice în soluții apoase.....	486
10.1.13 Stabilitatea echilibrului chimic în sisteme cu o singură reacție.....	493
10.1.14 Deplasarea echilibrului chimic. Principiul lui Le Chatelier.....	495
10.1.15 Condiția de concentrație maximă în produșii de reacție.....	497
10.1.16 Aspecte termodinamice și cinetice ale reacțiilor reversibile și ireversibile.....	498
10.1.16.1 Reacții reversibile (opuse).....	501
10.1.16.2 Reacții ireversibile - inversabile.....	507
10.1.16.3 Reacții ireversibile - neinvertibile.....	509
10.2 Echilibrul chimic în sisteme cu reacții simultane.....	510
10.2.1 Reacții chimice liniar independente.....	510
10.2.2 Matricea stoechiometrică și atomică. Metoda 1.....	512
10.2.3 Obținerea matricei stoechiometrice. Metoda 2.....	518
10.2.4 Calculul compoziției de echilibru în sisteme cu reacții simultane.....	519
10.2.4a Calculul compoziției în sisteme cu reacții ionice simultane.....	524
11 TEORIA TERMODINAMICĂ A TRANZIȚIILOR DE FAZĂ	528

11.1. Tranziții de ordinul I.....	528
11.2. Tranziții de ordinul II.....	530
11.2.1 Tranziții de tip λ	531
11.3. Ecuatiile lui Ehrenfest.....	533
12 STABILITATEA TERMODINAMICĂ A SISTEMELOR.....	536
12.1. Funcțiile de minim și maxim. Condițiile matematice ale stabilității.....	536
12.2. Stabilitatea echilibrului în sisteme cu reacții simultane.....	540
12.3. Teoria generală a stabilității echilibrului în sisteme fizice.....	543
12.4. Stabilitatea sistemelor cu c componente în raport cu difuzia.....	549
BIBLIOGRAFIE.....	552

INTRODUCERE

Dacă unele științe au apărut datorită descoperirilor întâmplătoare ca, de exemplu, cele din electricitate, magnetism sau optică, termodinamica, ca știință, a apărut ca o necesitate și anume: studiul teoretic și experimental al transformării căldurii în lucru mecanic. Acesta a fost primul deziderat al termodinamicii.

Termodinamica fenomenologică s-a dezvoltat avînd la bază două mărimi fundamentale:

- *energia*, cauza lucrului mecanic și căldurii,
- *entropia*, cauza evoluției sistemelor.

Energia este o proprietate intrinsecă a oricărui sistem. Sistemul schimbă energie cu mediul sub formă de lucru și căldură.

Entropia caracterizează gradul de ireversibilitate al proceselor din interiorul sistemelor în evoluție.

Pe baza datelor experimentale au fost formulate două principii ale termodinamicii.

Primul principiu se mai numește și *principiul conservării energiei*. Acesta postulează echivalența dintre toate formele de energie (mecanică, electrică, chimică, radiantă, biochimică, biologică, termică etc.). Acest aspect implică o reversibilitate totală a transformării energiei dintr-o formă în alta și invers.

Al doilea principiu se numește *principiul creării entropiei sau principiul evoluției* și arată că transformarea unei forme de energie în alta nu este reversibilă ci, dimpotrivă, se realizează cu un anumit grad de ireversibilitate.

Deoarece formularea acestor principii a fost dată numai pe baza datelor experimentale, acestea au o valabilitate generală și constituie adevăruri de necontestat. În acest sens, Einstein afirma: "Termodinamica fenomenologică este singura știință absolută ce nu va fi contrazisă niciodată". Sau, după Asimov, un mare filosof al științei, "Cele două principii ale termodinamicii reprezintă cele mai fundamentale generalizări despre univers de care au fost vreodată în stare oamenii de știință".

Avînd la bază aceste două principii, Gibbs obține patru ecuații fundamentale ale termodinamicii (v. 8.13 - 8.16). Din aceste patru ecuații au derivat peste 50.000.000 de ecuații ce definesc proprietățile termodinamice ale sistemelor.

Tocmai din acest motiv, în acord cu conceptul de teorie științifică închisă, introdus de Heisenberg, termodinamica este considerată o știință închisă deoarece aceasta se poate dezvolta în continuare fără să mai apeleze la alte științe.

Noțiunea de sistem termodinamic

Sistemul termodinamic reprezintă o porțiune din univers (din mediul) în interiorul căreia se pot desfășura procese fizice, chimice și biochimice dacă

sistemul este departe de echilibru. Sistemul termodinamic este delimitat de mediul înconjurător printr-o suprafață de separație.

Posibilitatea de evoluție a unui sistem este strâns legată de natura acestuia care poate fi: sistem izolat, sistem închis, sistem deschis etc.

Sistemul izolat nu realizează nici schimb de energie nici schimb de substanță cu mediul exterior prin suprafața de separație. Acesta va evolua întotdeauna către starea de echilibru termodinamic absolut.

Sistemul închis realizează numai schimb de energie cu mediul exterior.

Sistemul deschis realizează atât schimb de substanță cât și de energie cu mediul prin suprafața de separație. Procesele fizice sau chimice, în astfel de sisteme, niciodată nu vor evolua către starea de echilibru termodinamic. În vecinătatea stării de echilibru sistemele deschise și închise evoluează către stări staționare, stări ce sînt stabile la fluctuații și perturbații. Un exemplu tipic de sistem deschis este sistemul biologic.

Sistemul adiabatic nu schimbă energie sub formă de căldură cu mediul exterior. În acest caz suprafața de separație, între sistem și mediu, este *adiabatică*.

Suprafețele de separație, ce permit transferul de energie sub formă de căldură, se numesc *diatermice*.

Din punct de vedere al compoziției, al stărilor de agregare și al stărilor alotropice ale componentelor ce formează sistemele, acestea se împart în: sisteme omogene și sisteme eterogene.

Sistemul este omogen sau izotrop dacă proprietățile chimice și fizice sînt identice în orice element de volum din interiorul sistemului. Altfel spus, proprietățile sunt omogene dacă nu sînt funcție de coordonatele sistemului de referință din care observatorul studiază fenomenul.

Sistemul este eterogen sau anizotrop dacă proprietățile sale prezintă salturi în anumite puncte. Aceste puncte în care se produc salturile de proprietate formează suprafețele de separație. Domeniile omogene delimitate de suprafețele de separație se numesc *faze*.

În prima parte a acestei lucrări se studiază primul principiu al termodinamicii și capitolul de termochimie, extrem de important în analiza energetică a reacțiilor chimice.

În partea a doua, ca o aplicație a principiului doi al termodinamicii, se studiază evoluția sistemelor către starea de echilibru termodinamic prin intermediul potențialelor termodinamice Helmholtz și Gibbs. Această cale este urmată de școala americană și marea majoritate a școlilor din Europa. Școala de termodinamică de la Bruxelles studiază evoluția sistemelor și prin intermediul afinității chimice și, respectiv, a producției de entropie. Noi abordăm ambele căi.

În ultima parte se studiază, extrem de detaliat, termodinamica soluțiilor, echilibrul fizic și echilibrul chimic. Lucrarea se încheie cu termodinamica tranzițiilor de fază și studiul stabilității sistemelor, aflate la starea de echilibru, la perturbații sau fluctuații.

La baza elaborării acestui curs au stat câteva cărți fundamentale, de referință: *Chemical Thermodynamics* de I. Prigogine and R. Defay; *Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations* de P. Glansdorff and I. Prigogine; *Chemical and Engineering Thermodynamics* de S. I. Sandler; *Fundamentals of Chemical Thermodynamics* de E.R.Yeremin; *Engineering Thermodynamics* de V.A.Kirilin, V.V.Sychev and A.E.Sheindlin; *Termodinamică tehnică avansată* de A.Bejan, carte tradusă din limba engleză; *Tratat de chimie fizică* de P.W.Atkins.

Trebuie să menționez că am consultat și lucrarea " *Introducere în studiul chimiei fizicale. Partea a II-a. Termodinamica*" a lui Petru Bogdan, profesor de Chimie fizică, care a predat această disciplină încă din 1906 la Universitatea din Iași. Lucrarea se caracterizează printr-o descriere fenomenologică și tratare matematică desăvârșite. O recomand cu multă considerație studenților.

Tuturor le aduc mulțumiri însoțite de recunoștința mea. Fără aceste lucrări magnifice nu aș fi înțeles niciodată unul din cele mai fascinante domenii ale științelor naturii, termodinamica.

Aș dori să semnez că, în anul 2003, profesorul Ilya Prigogine, laureat al premiului Nobel pentru Chimie (1977), decedează la vârsta de 86 de ani.

Un pios omagiu acestui mare om de știință și profesor care a creat cea mai mare școală de termodinamică a proceselor ireversibile din lume.

Prin Ilya Prigogine termodinamica ne vorbește într-un limbaj clar și coerent.

1

STAREA GAZOASĂ

Reacțiile chimice în fază gazoasă se realizează fie la presiunea normală fie la presiuni înalte. Calculul constantelor de echilibru din date termodinamice și apoi a compoziției de echilibru presupune cunoașterea expresiei potențialului chimic al componentilor gazoși ce iau parte la reacție. Cunoașterea limitelor de aplicabilitate a legilor gazelor perfecte ne oferă posibilitatea unei exprimări corecte a potențialului chimic în funcție de presiunea parțială sau, dacă amestecul gazos are o comportare reală, în funcție de fugacitatea componentilor respectivi. Din acest motiv, chiar de la început, se face o analiză succintă a legilor ce guvernează gazele perfecte și mai detaliată a gazelor reale.

1.1 Gazele perfecte

La marea majoritate a gazelor permanente, la presiuni joase ($< 1 \text{ atm}$), drumul liber mediu dintre moleculele gazului, dintre doua ciocniri, este cu mult mai mare decât lungimea de undă de Broglie a moleculelor, $\lambda_B = h/mv$. Din acest motiv, efectele cuantice de interacțiune de tip London dintre molecule sînt practic nule. În consecință, gazul va ocupa întregul volum pus la dispoziție. În aceste condiții volumul propriu al moleculelor este neglijabil în raport cu volumul total al gazului. Această stare limită constituie o stare ideală iar gazul se numește gaz ideal sau perfect.

Studiile experimentale realizate pe gazele perfecte au condus la stabilirea unor legi foarte simple. Acestea sînt:

a) *Legea compresibilității izoterme (Boyle - Mariotte)*

Într-o transformare izotermă, comprimare sau destindere, întotdeauna produsul dintre presiunea unui gaz ideal și volumul său este constant. Deci

$$(p_1 V_1)_T = (p_2 V_2)_T = \dots = (pV)_T = \text{const.} \quad (1.1)$$

sau

$$d(pV)_T = 0 \quad (1.2)$$

respectiv: $pdV + Vdp = 0$.

Ecuția, $(pV)_T = \text{const.}$

reprezintă ecuația unei hiperbole echilaterale.

Curbele (hiperbolele) obținute în reprezentarea $p = f(V)$ se numesc izoterme (fig.1.1).

O consecință imediată a acestei legi este că densitatea unui gaz ideal este proporțională cu presiunea. Într-adevăr, ecuația $(pV)_T = \text{const.}$ mai poate fi scrisă și astfel:

$$p \frac{m}{\rho} = \text{const.} \quad (1.3)$$

unde m este masa gazului ce ocupă volumul V , iar ρ este densitatea în condițiile date. Din (1.3) se obține:

$$p = \text{const} \cdot \rho \quad (1.4)$$

Așadar, presiunea unui gaz perfect este proporțională cu densitatea acestuia. Din (1.1) și (1.3) mai rezultă că:

$$p_1 \frac{m}{\rho_1} = p_2 \frac{m}{\rho_2} \Leftrightarrow \frac{p_1}{\rho_1} = \frac{p_2}{\rho_2} \Leftrightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (1.5)$$

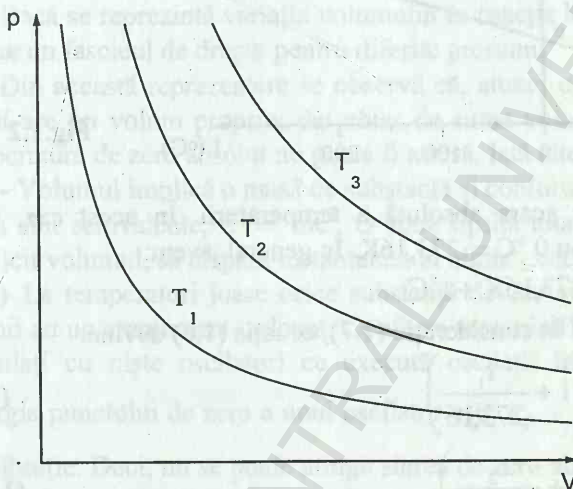


Fig. 1.1

b) Legea dilatării termice la presiune constantă (Gay-Lussac)

La presiune constantă, volumul unui gaz ideal crește liniar cu creșterea temperaturii cu aceeași fracțiune pentru fiecare grad.

Dacă la 0°C volumul este V_0 , atunci la temperatura $t^\circ\text{C}$ volumul devine V și este dat de expresia:

$$V = V_0 + \alpha V_0 t$$

sau,

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad (1.6)$$

Coeficientul de dilatare termică izobară, α , nu depinde de natura gazului perfect și experimental s-a găsit că are valoarea:

$$\alpha = \frac{1}{273,16} \text{ grad}^{-1} \quad (1.7)$$

În acord cu (1.6) și (1.7) rezultă ca volumul unui gaz ideal crește cu $1/273,16$ din V_0 atunci când temperatura crește cu un grad.

Dacă se reprezintă variația volumului în funcție de temperatură, exprimată în grade Celsius, se obține diagrama din fig.1.2.

Să observăm că, odată cu micșorarea temperaturii, volumul gazului, la presiune constantă, scade liniar. Extrapolând în domeniul temperaturilor scăzute, lord Kelvin (William Thomson) găsește că volumul s-ar anula la $t = -273,16^\circ\text{C}$.

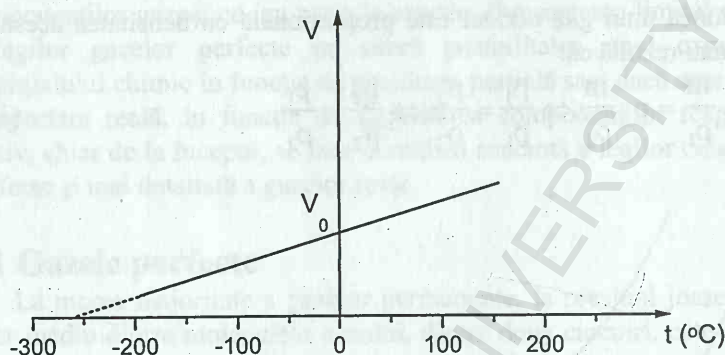


Fig.1.2

Astfel, Kelvin introduce scara absolută a temperaturii. În acest caz, zero absolut, $0\text{K} = -273,16^\circ\text{C}$ sau $0^\circ\text{C} = 273,16\text{K}$. În general, avem:

$$T(\text{K}) = 273,16\text{K} + t^\circ\text{C} \quad (1.8)$$

Pentru două temperaturi, luând în considerație (1.7), ecuația (1.6) devine:

$$V_1 = V_0 \left(1 + \frac{t_1}{273,16} \right) \quad (1.9)$$

$$V_2 = V_0 \left(1 + \frac{t_2}{273,16} \right) \quad (1.10)$$

Împărțind (1.9) și (1.10) membru cu membru, se obține:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{(273,16 + t_1)}{(273,16 + t_2)} \quad (1.11)$$

Cu (1.8), ecuația (1.11) ia forma:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

sau, în general

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V}{T} = \text{const.} \quad (1.12)$$

și încă,

$$V = (\text{const.})_p \cdot T \quad (1.13)$$

Deci, volumul unui gaz la presiune constantă crește liniar cu T . Expresia (1.13) este ecuația unei drepte ce trece prin origine.

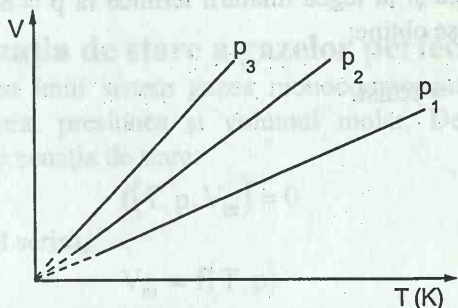


Fig1.3

Dacă se reprezintă variația volumului în funcție de temperatura absolută, T , se obține un fascicul de drepte pentru diferite presiuni.

Din această reprezentare se observă că, atunci când $T \rightarrow 0\text{K}$, $V \rightarrow 0$. Cum gazul are un volum propriu, dat chiar de suma volumelor moleculare, rezultă că temperatura de zero absolut nu poate fi atinsă. Iată alte argumente:

- Volumul implică o masă de substanță și conform teoriei relativității energia și masa sînt echivalente, $E = mc^2$. O stare lipsită total de energie ar cere ca masa, implicit volumul, să dispară instantaneu în nimic - ceea ce este irațional.

- La temperaturi joase orice substanță devine cristalină. În rețeaua cristalină atomii au un aranjament ordonat. Conform mecanicii cuantice, atomii din rețea sînt asimilați cu niște oscilatori ce execută oscilații în jurul poziției de echilibru. Energia punctului de zero a unui oscilator este $E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0$, unde ν_0 este frecvența de vibrație. Deci, nu se poate atinge starea de zero absolut care ar corespunde unei situații în care toată energia ar fi extrasă. Putem să ne apropiem asimptotic de această stare dar niciodată nu vom putea realiza efectiv această stare.

c) Legea creșterii termice a presiunii la volum constant (Charles)

La volum constant, presiunea crește liniar cu creșterea temperaturii cu aceeași fracțiune pentru fiecare grad.

Dacă p_0 este presiunea gazului la 0°C , atunci la $t^\circ\text{C}$ presiunea devine:

$$p = p_0 + \beta p_0 t$$

sau,

$$p = p_0 (1 + \beta t) \quad (1.14)$$

Pentru gazele perfecte, coeficientul de temperatură al presiunii, β , nu depinde de natura gazului și este egal cu coeficientul de dilatare izotermă, adică:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,16} \text{ grad}^{-1} \quad (1.7)$$

Deci, presiunea crește cu $1/273,16$ din p_0 pentru fiecare grad.

Folosind același raționament ca și la legea dilatării termice la $p = \text{const.}$, din (1.14), pentru diverse temperaturi, se obține:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \dots = \frac{p}{T} = \text{const.} \quad (1.15)$$

sau,

$$p = (\text{const.})_v \cdot T \quad (1.16)$$

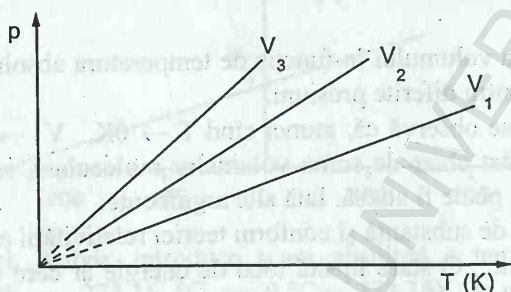


Fig. 1.4

Reprezentarea (1.16) conduce, de asemenea, la un fascicul de drepte (fig.1.4). și în acest caz, când $T \rightarrow 0K$, $p \rightarrow 0$.

Legea încălzirii izocore conduce la o concluzie importantă. Într-adevăr, derivând (1.14) în raport cu temperatura rezultă:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_v = p_0 \beta \quad (1.17)$$

Înlocuind în (1.17) expresia lui p_0 din (1.14) se obține:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_v = p_0 \beta = \frac{p\beta}{1 + \beta t} = \frac{p}{\frac{1}{\beta} + t} = \frac{p}{T}$$

și încă,

$$\Pi = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v - p = 0 \quad (1.18)$$

Ecuția (1.18) reprezintă expresia presiunii interne a fluidelor (gaze sau lichide). Existența forțelor de coeziune condiționează întotdeauna existența presiunii interne. Conform cu (1.18) rezultă că presiunea internă într-un gaz ideal este nulă. Deci între moleculele acestuia nu se exercită forțe de coeziune. În cazul

lichidelor presiunea internă are valori foarte mari. De exemplu, în cazul apei, la $T=573\text{K}$ și $p=9,8\text{kPa}$ dacă $(dp/dT)=1,006 \times 10^6$ presiunea internă $\Pi=325\text{MPa}$.

Expresia generală a presiunii interne este dată în (7.6.3), ca variația energiei interne cu volumul la $T=\text{const.}$

1.2 Ecuația de stare a gazelor perfecte

Starea unui sistem gazos monocomponent depinde de parametrii de stare: temperatura, presiunea și volumul molar. Dependența dintre acești parametri constituie ecuația de stare:

$$f(T, p, V_m) = 0 \quad (1.19)$$

sau, altfel scrisă,

$$V_m = f(T, p) \quad (1.20)$$

Diferențiala totală a acestei funcții este:

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.21)$$

Derivatele parțiale din (1.21) pot fi obținute din legile Gay-Lussac (1.13) și respectiv Boyle-Mariotte (1.1). Din (1.13):

$$V_m = K_1 \cdot T; \quad (p = \text{const.})$$

avem,

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = K_1 = \frac{V_m}{T} \quad (1.22)$$

iar din (1.1),

$$V_m = \frac{K_2}{p} \quad (T = \text{const.})$$

obținem:

$$\frac{\partial V_m}{\partial p} = -\frac{K_2}{p^2} = -\frac{V_m}{p} \quad (1.23)$$

Substituind (1.22) și (1.23) în (1.21) rezultă:

$$dV_m = \frac{V_m}{T} dT - \frac{V_m}{p} dp \quad (1.24)$$

sau, după înmulțire cu $\frac{1}{V_m}$, (1.24) devine:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T} \quad (1.25)$$

Integrând (1.25) între p_0 și p , V_{m0} și V_m și T_0 și T se obține:

$$\ln \frac{p}{p_0} + \ln \frac{V_m}{V_{m0}} = \ln \frac{T}{T_0}$$

sau,

$$\frac{pV_m}{p_0V_{m0}} = \frac{T}{T_0}$$

și încă:

$$\frac{pV_m}{T} = \frac{p_0V_{m0}}{T_0} = R \quad (1.26)$$

Așadar, pentru un mol de gaz perfect avem:

$$pV_m = RT \quad (1.27)$$

Ecuția (1.27) exprimă ecuația de stare a gazelor perfecte pentru un mol.

Conform legii lui Avogadro, volumul molar este:

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1.28)$$

Deci, pentru n moli de gaz perfect (1.27) devine:

$$pV = nRT \quad (1.29)$$

Se poate obține ecuația de stare (1.29) și pentru sisteme gazoase multicomponente, în care numărul de moli de gaz variază, cum este cazul sistemelor deschise sau în care au loc reacții chimice. În acest caz, ecuația de stare (1.20) se scrie:

$$V = V(T, p, n) \quad (1.30)$$

Procedînd ca mai sus avem:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} dn \quad (1.31)$$

În (1.31), nu cunoaștem derivata parțială $\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p}$. Aceasta se obține din

legea lui Avogadro (1.28).

Deci,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} = V_m = \frac{V}{n} \quad (1.32)$$

Înlocuind în (1.31) expresiile celor trei derivate parțiale (1.22), (1.23) și (1.32)

și înmulțind cu $\frac{1}{V}$ obținem:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n} \quad (1.33)$$

Integrînd (1.33) avem:

$$\frac{pV}{nT} = \frac{p_0 V_0}{n_0 T_0} = \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = R \quad (1.34)$$

În (1.34) n_0 și n reprezintă numărul inițial de moli respectiv numărul final.

Mai putem scrie:

$$pV = nRT \quad (1.29)$$

unde n este numărul de moli ai unui gaz sau numărul total de moli de gaze diferite.

Rezultă că, (1.34) are un grad mai înalt de generalizare.

Să stabilim valoarea constantei R în diferite sisteme de unități. Dacă $p_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273,16 \text{ K}$ și $V_{m0} = 22,41 \text{ L}$ atunci din (1.25) obținem:

$$[R] = 0,082 \left[\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$[R]_{\text{S.I.}} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{1}{273} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$[R] = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 1,986 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

Aplicația 1.1

Cunoscând că o atmosferă fizică, 1 atm , reprezintă presiunea pe care o creează o coloană de mercur (Hg) de înălțime, $h = 760 \text{ mm Hg} = 0,76 \text{ m Hg}$, dovedești că

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

Rezolvare

Presiunea creată de o coloană de fluid are expresia, $p = \rho gh$, unde ρ este densitatea fluidului, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ accelerația gravitațională iar h este înălțimea coloanei de fluid. Înlocuind în aceasta expresie $\rho_{\text{Hg}} = 13596 \text{ Kg/m}^3$ și valorile pentru h și g avem:

$$p = 13596 \cdot 9,81 \cdot 0,76 \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right] = 1,0136 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ atm}$$

De reținut: $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$ (Pascal); $760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$; $1 \text{ Torr} = 133,333 \text{ N/m}^2$

1.3 Constante de material

Să revenim la (1.31). Pentru o fază de compoziție constantă, (1.31) se transformă în:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.35)$$

Înmulțind (1.35) cu $\frac{1}{V}$ se obține:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.36)$$

În condiții izobare avem:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p dT \quad (1.37)$$

Variația volumului cu temperatura, la presiune constantă, raportată la volumul de referință V (volumul inițial) reprezintă tocmai coeficientul de dilatare termică, α . Acesta se definește ca fiind mărimea cu care crește unitatea de volum a unui corp la creșterea temperaturii cu 1 °C în condiții izobare. Deci

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (1.38)$$

Sau, luând în considerare (1.6),

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

prin derivare în raport cu temperatura se obține:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (1.38)'$$

În (1.38)', V_0 reprezintă tot volumul de referință (inițial). De subliniat că expresia (1.38) sau (1.38)' are o valabilitate generală, indiferent de starea de agregare a substanței și natura acesteia (metale, materiale de construcții etc.).

În condiții izoterme, (1.36) devine:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T dp \quad (1.39)$$

Variația volumului cu presiunea, în condiții izoterme, raportată la un volum de referință, reprezintă coeficientul de compresibilitate izotermă, κ_T

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T \quad (1.40)$$

Semnul minus s-a introdus pentru a avea întotdeauna valori pozitive ale coeficienților, deoarece

$$\left(\frac{dV}{dp} \right)_T < 0 \quad (1.41)$$

De asemenea, expresia (1.40) are o valabilitate generală, indiferent de starea de agregare a substanțelor (materialelor).

Cu (1.38) și (1.40), ecuația (1.36) se transformă:

$$dV = V(\alpha dT - \kappa_T dp) \quad (1.42)$$

Dacă creșterea volumului cu temperatura este egală cu scăderea volumului când presiunea crește, atunci din (1.42) se obține:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (1.43)$$

Cu (1.43) se poate evalua variația presiunii într-un recipient când temperatura crește de la T_1 la T_2 . Separînd variabilele și integrînd, avem:

$$\Delta p = \frac{\alpha}{\kappa_T} \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{\alpha}{\kappa_T} (T_2 - T_1) \quad (1.44)$$

În cazul mercurului, o creștere a temperaturii de la 25°C la 26°C conduce la o creștere a presiunii $\Delta p = 46,3 \text{ atm}/^\circ\text{C}$, știind că $\alpha = 18,1 \cdot 10^{-5} \text{ grad}^{-1}$ și $\kappa_T = 3,91 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$.

De asemenea, în condiții izocore din (1.14):

$$p = p_0 (1 + \beta t)$$

se obține expresia coeficientului de temperatură al presiunii, β . Prin derivare în raport cu temperatura obținem:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_V = p_0 \cdot \beta \text{ sau } \beta = \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dT}\right)_V$$

unde p_0 este presiunea de referință. În general această expresie se poate scrie:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{dp}{dT}\right)_V \quad (1.45)$$

Comparînd (1.43) cu (1.45), rezultă conexiunea dintre cei trei coeficienți:

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \beta p \quad (1.45)'$$

Este suficient să se cunoască doi dintre coeficienți pentru a-l determina pe cel de-al treilea.

Coeficientul de dilatare termică, α , la presiune constantă, coeficientul de compresibilitate, κ_T , la temperatură constantă și coeficientul de temperatură al presiunii, β , la volum constant se numesc constante de material. *Acestea au aceeași expresie indiferent de starea de agregare a materialului (gaz, lichid sau solid).*

1.4 Amestecuri de gaze perfecte

1.4.1 Legea lui Dalton și legea lui Amagat

Într-un vas vidat de volum V se introduc n_1 moli de gaz A_1 la temperatura T . Aceștia vor crea presiunea p_1 . În acord cu ecuația de stare (1.29) avem:

$$p_1 V = n_1 R T \quad (1.46)$$

În același volum V , se mai introduc n_2 moli de gaz A_2 tot la temperatura T . Presiunea pe care o exercită n_2 moli este p_2 și deci:

$$p_2 V = n_2 RT \quad (1.47)$$

Putem să mai introducem încă $n_3, \dots, n_i, \dots$ moli de alte gaze $A_3, \dots, A_i, \dots$ în același volum V , la aceeași temperatură T . Presiunile exercitate de gazele $A_3, \dots, A_i$, satisfac ecuațiile:

$$p_3 V = n_3 RT$$

$$\vdots$$

$$p_i V = n_i RT$$

$$\vdots$$

$$(1.48)$$

Adunînd membru cu membru ecuațiile de mai sus, obținem:

$$(p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots) V = (n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots) RT \quad (1.49)$$

În (1.49) $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots$ reprezintă presiunile parțiale ale gazelor $A_1, A_2, \dots, A_i, \dots$ ce ocupă volumul V .

Notăm

$$\sum_{i=1}^n p_i = p \quad (1.50)$$

Ecuația (1.50) exprimă legea lui Dalton pentru amestecuri de gaze perfecte și arată că *suma presiunilor parțiale, p_i , exercitate de gazele individuale, este egală cu presiunea totală, p , a amestecului.*

Presiunea parțială a unui gaz dintr-un amestec reprezintă presiunea pe care ar exercita-o acest gaz dacă ar ocupa singur întregul volum V pe care-l ocupă amestecul.

Cu (1.50), ecuația (1.49) devine:

$$pV = RT \sum_{i=1}^n n_i \quad (1.51)$$

Din (1.48) și (1.51), prin împărțire membru cu membru, se obține:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p \quad (1.52)$$

Dar,

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = x_i \quad (1.53)$$

reprezintă fracția molară. Cu (1.53), expresia presiunii parțiale p_i este:

$$p_i = x_i \cdot p \quad (1.54)$$

Ecuația (1.54) reprezintă tot legea lui Dalton.

O lege similară cu (1.54) a fost găsită de Amagat pentru volumul parțial al gazelor perfecte.

Într-un cilindru cu piston mobil se introduc $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ moli de gaze perfecte la aceeași temperatură, T și aceeași presiune, p . În acord cu ecuația de stare a gazelor perfecte avem:

$$\begin{aligned} pV_1 &= n_1 RT \\ pV_2 &= n_2 RT \\ &\vdots \\ pV_i &= n_i RT \\ &\vdots \end{aligned} \quad (1.55)$$

Prin însumare, se obține:

$$p \sum_{i=1}^n V_i = RT \sum_{i=1}^n n_i \quad (1.56)$$

unde,

$$\sum_{i=1}^n V_i = V \quad (1.57)$$

Cu (1.57), ecuația (1.56) ia forma:

$$pV = RT \sum_{i=1}^n n_i \quad (1.58)$$

Din (1.55) și (1.58) rezultă:

$$V_i = x_i V \quad (1.59)$$

Atât ecuația (1.57) cât și (1.59) exprimă legea lui Amagat, care arată că suma volumelor parțiale, V_i , a gazelor perfecte este egală cu volumul total, V , al amestecului.

Subliniem că atât legea lui Dalton (1.50), cât și legea lui Amagat (1.57), sînt valabile numai pentru gaze perfecte. Deci, atât presiunile parțiale cât și volumele parțiale, pentru gaze perfecte, urmează legea aditivității.

1.4.2 Masa molară medie

Sînt mărimi ce nu se supun legii aditivității. De exemplu, masa molară a unui amestec de gaze sau lichide nu este dată de suma maselor molare.

Masa molară medie, $\bar{M}$, se definește astfel:

$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_i M_i + \dots}{n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_i M_i + \dots; \quad (1.60)$$

sau

$$\bar{M} = \sum x_i M_i \quad (1.60)'$$

unde, n_i reprezintă numărul de moli ai componentului i , de masă molară M_i , iar x_i reprezintă fracția molară a componentului i .

În cazul gazelor perfecte, masa molară medie poate fi exprimată prin intermediul compoziției volumetrice, adică:

$$\bar{M} = \frac{v_1}{100} \cdot M_1 + \frac{v_2}{100} \cdot M_2 + \dots + \frac{v_i}{100} \cdot M_i + \dots \quad (1.61)$$

În (1.61), v_i reprezintă procentul volumetric al componentului gazos i .

Din (1.61) se obține ușor (1.60) dacă luăm în considerație că volumul molar este același pentru orice gaz perfect în aceleași condiții de temperatură și presiune.

În afară de fracția molară folosită pentru exprimarea compoziției unui amestec, se mai utilizează și fracția masică. Fracția masică se definește prin raportul dintre masa de substanță a unui component, i , și suma maselor tuturor componentelor. Deci,

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} = \frac{m_i}{m} \quad (1.62)$$

Suma fracțiilor masice este:

$$\sum w_i = 1 \quad (1.63)$$

Între fracțiile molare și fracțiile masice se pot stabili următoarele relații:

a) Dacă se dau fracțiile masice și avem nevoie de fracția molară, atunci putem scrie:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\frac{m_i}{m} \cdot \frac{1}{M_i}}{\sum_i \left(\frac{m_i}{m} \cdot \frac{1}{M_i} \right)} = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} \quad (1.64)$$

În (1.64), m este masa totală a amestecului.

b) Dacă se dau fracțiile molare și avem nevoie de fracțiile masice, avem:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{\frac{n_i M_i}{n}}{\sum \frac{n_i M_i}{n}} = \frac{\frac{n_i}{n} M_i}{\sum \frac{n_i}{n} \cdot M_i} = \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i} \quad (1.65)$$

unde, n reprezintă numărul total de moli.

Aplicația 1.2

Intr-un cilindru cu piston mobil se introduc: 20g H_2 , 64g O_2 și 56g N_2 la $T = 298K$.

Presiunea totală în cilindru este, $p = 10$ atm iar presiunea atmosferică, $p_0 = 1$ atm.

Sa se calculeze: a) Volumul cilindrului delimitat de piston, b) masa pistonului

c) presiunile parțiale.

Rezolvare

a) în acord cu (1.29), $pV = nRT = RT \sum n_i = 8,314 \cdot 298 (20/2 + 62/32 + 56/28)$

De unde, $V = 34686,008 / 1,013 \cdot 10^6 = 0,0342 \text{ m}^3$

b) Presiunea realizată numai de piston, $p_{\text{pist}} = 10 - 1 = 9 \text{ atm} = 9 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

Din relația, $p = F/S$, rezultă $F = 9,117 \cdot 10^5 \cdot 7,85 \cdot 10^{-3} = 7156,845 \text{ N}$

Conform cu ecuația, $F = mg$, se calculează masa pistonului, $m = F/g = 7156,845/9,81 = 729.54 \text{ Kg}$

c) Utilizând ecuația (1.54) se obțin presiunile parțiale ale fiecărui gaz.

1.5 Gazele reale

După cum s-a arătat, ecuația de stare a gazelor perfecte (1.27):

$$pV_m = RT$$

a fost obținută în ipotezele simplificatoare:

- drumul liber mediu dintre molecule este cu mult mai mare decât lungimea de undă de Broglie a moleculelor și deci efectele cuantice de interacțiune dintre molecule sînt neglijabile (forțele de coeziune sînt nule).

- volumul propriu al moleculelor este, de asemenea, neglijabil în raport cu volumul total al gazului.

Experimental, s-a constatat că la presiuni mari comportarea gazelor nu mai poate fi descrisă de ecuația (1.27). Într-adevăr, reprezentînd grafic produsul pV_m în funcție de p ($pV_m = f(p)$) pentru diferite temperaturi, ar trebui să se obțină niște drepte paralele cu abscisa dacă gazul s-ar comporta ideal deoarece produsul $(pV)_T = \text{const.}$ (v.ec.(1.1)). În realitate se obțin niște curbe (izoterme) (fig.1.5).

Suprafața hașurată redă domeniul cu două faze (L+G).

În funcție de temperatură și presiune, izotermele prezintă cîteva porțiuni distincte:

a) pînă la o anumită temperatură, în primul domeniu al presiunilor, izoterma este descrescătoare. Asta înseamnă că, odată cu creșterea presiunii, volumul scade mai mult decât atunci cînd gazul se comporta perfect. Deci,

$$\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right)_T < 0 \quad \text{cu} \quad \frac{pV_m}{RT} < 1 \quad (1.66)$$

b) Izotermele care corespund la $T < T_B$ prezintă un minim unde,

$$\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right)_{T < T_B, p \rightarrow 0} = 0 \quad \text{însă} \quad \frac{pV_m}{RT} < 1 \quad (1.67)$$

Minimul izotermelor din fig.(1.5) se realizează la presiuni mari, cînd gazul nu se mai comportă ideal ($pV_m/RT < 1$).

La o anumită temperatură ($T = T_B$), minimul izotermei se suprapune peste dreapta de ordonată RT la presiuni relativ scăzute. În acest caz, avem:

$$\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right)_{T=T_B, p \rightarrow 0} = 0 \quad \text{dar} \quad (pV_m/RT) = 1 \quad (1.68)$$

Rezultă că, la $T = T_B$ și la presiuni relativ scăzute ($p \rightarrow 0$), proprietățile gazelor reale sînt apropiate de cele ale gazelor perfecte. Această temperatură se numește temperatură Boyle, T_B .

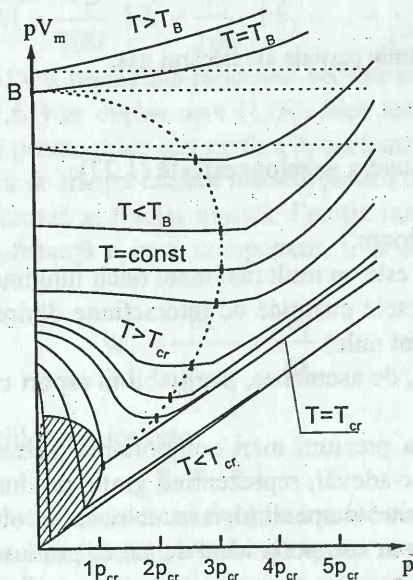


Fig.1.5

Locul geometric al punctelor de minim ale izotermelor este o curbă numită curba lui Boyle (fig.1.5).

c) Peste o anumită presiune, la orice temperatură, iar în cazul $T > T_B$ chiar la presiuni mici, izoterma este ascendentă:

$$\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \text{cu } (pV_m/RT) > 1$$

Abaterea gazelor de la idealitate poate fi studiată și cu ajutorul factorului de compresibilitate, Z , definit de egalitatea:

$$\frac{pV_m}{RT} = Z \quad (1.69)$$

Desigur, pentru gazele ideale, $Z=1$. Într-adevăr, pentru un gaz ideal, la orice presiune, reprezentarea $Z=f(p)$ ar trebui să ducă la o dreaptă cu ordonata egală cu unitatea. În fig.1.6 se prezintă curbele $Z=f(p)$ pentru azot la diferite temperaturi. Să observăm că pentru orice temperatură, când $p \rightarrow 0$, $Z \rightarrow 1$. Așadar, gazul la presiuni mici are o comportare perfectă. La temperaturi joase în domeniul presiunilor nu prea mari, curbele $Z=f(p)$ prezintă un minim ($Z < 1$) după care, în domeniul presiunilor mari, $Z > 1$.

Atît reprezentarea $pV_m=f(p)$ cît și reprezentarea $Z=f(p)$ conduc la izoterme care în domeniul presiunilor mici prezintă un minim după care, odată cu creșterea presiunii, izoterma este ascendentă.

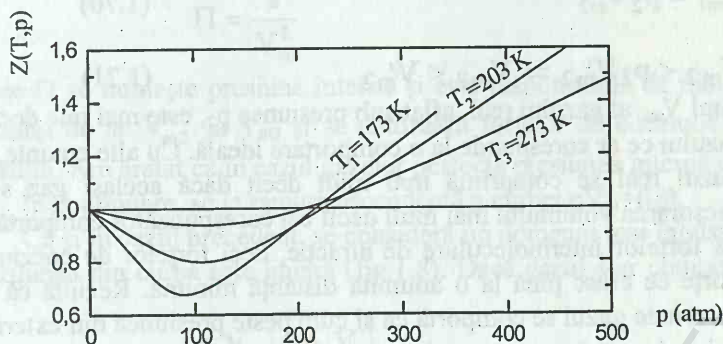


Fig. 1.6

1.5.1 Ecuația de stare a gazelor reale. Ecuația van der Waals

În 1873 van der Waals a obținut prima ecuație ce redă cu suficientă acuratețe comportarea unui gaz la presiuni mari și foarte mari. Noi vom da una dintre căile care conduc la obținerea acestei ecuații (Bărbulescu). În acest scop vom lua în considerație curbele $pV_m = f(p)$. Să analizăm mai întâi ramura descendentă a acestor curbe.

Pentru primul domeniu al presiunii, porțiunea descendentă poate fi asimilată cu un segment liniar (fig. 1.7).

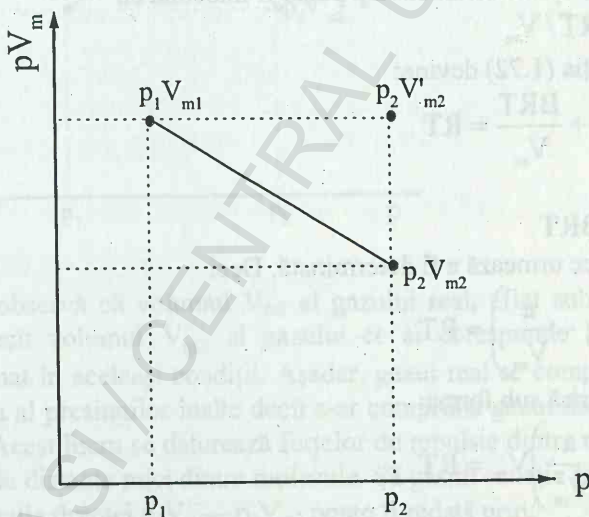


Fig. 1.7

Fie p_1 și p_2 presiunile între care curba poate fi asimilată cu un segment de dreaptă și $p_1 V_{m1}$ respectiv $p_2 V_{m2}$ ordonatele.

Dacă gazul supus comprimării s-ar comporta ideal, atunci ar trebui să se obțină o dreaptă paralelă cu abscisa, iar gazul la presiunea p_2 ar avea volumul V'_{m2} și deci

$$p_1 V_{m1} = p_2 V'_{m2} \quad (1.70)$$

Din fig. 1.7 avem:

$$p_2 V_{m2} < p_2 V'_{m2} \Rightarrow V_{m2} < V'_{m2} \quad (1.71)$$

Așadar, volumul V_{m2} al gazului real, aflat sub presiunea p_2 , este mai mic decât volumul V'_{m2} al gazului ce ar corespunde la o comportare ideală. Cu alte cuvinte, în aceste condiții, gazul real se comprimă mai mult decât dacă același gaz s-ar comporta ideal. Micșorarea volumului mai mult decât cel corespunzător comportării ideale se datorează forțelor intermoleculare de atracție, deci forțelor de coeziune dintre molecule, forțe ce cresc pînă la o anumită distanță minimă. Rezultă că în acest domeniu de presiune gazul se comportă ca și cum peste presiunea din exterior s-ar adăuga un surplus de presiune, care ar duce la micșorarea volumului de la V'_{m2} la V_{m2} .

Pentru a stabili ecuația ce redă comportarea gazelor reale în acest domeniu de presiune, să observăm că segmentul $p_1 V_{m1} - p_2 V_{m2}$ poate fi exprimat de ecuația unei drepte de pantă negativă:

$$pV_m = -Bp + A \quad (1.72)$$

în care A și B sunt două constante. Extrapolînd dreapta din fig. 1.7 către presiuni mici, unde gazul se comporta ideal, rezultă că ordonata la origine, A , din ecuația (1.72) are valoarea:

$$A = pV_m = RT \quad (1.73)$$

Pe de altă parte, presiunea p din termenul Bp poate fi înlocuită cu

$$p = RT / V_m \quad (1.74)$$

Cu (1.73) și (1.74), ecuația (1.72) devine:

$$pV_m + \frac{BRT}{V_m} = RT \quad (1.75)$$

Notăm,

$$a = BRT \quad (1.76)$$

unde, a este o constantă ce urmează a fi determinată. Deci

$$\left(pV_m + \frac{a}{V_m} \right) = RT \quad (1.77)$$

Ecuația (1.77) poate fi scrisă sub forma:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) V_m = RT \quad (1.78)$$

Aceasta este ecuația de stare a gazului real în domeniul presiunilor în care curba $pV_m = f(p)$ este descendentă.

Raportul (a / V_m^2) are, desigur, dimensiunile unei presiuni.

Notăm,

$$\Pi = \frac{a}{V_m^2} \quad (1.79)$$

unde Π se numește presiune internă și este responsabilă de micșorarea volumului gazului de la V_{m2}' la V_{m2} și se datorează forțelor de coeziune dintre moleculele gazului. Am aratat ca în cazul gazelor perfecte presiunea internă este nulă. (v.1.18).

În continuare, se ia ramura ascendentă a curbei $pV_m = f(p)$.

Ca și în cazul precedent, se consideră un domeniu mai îngust de presiune, unde porțiunea din curbă este liniară (fig.1.8). Dacă gazul s-ar comporta ideal, ar trebui ca

$$p_1 V_{m1} = p_2 V_{m2}' \quad (1.80)$$

Din fig.1.8 rezultă :

$$V_{m2} > V_{m2}' \quad (1.81)$$

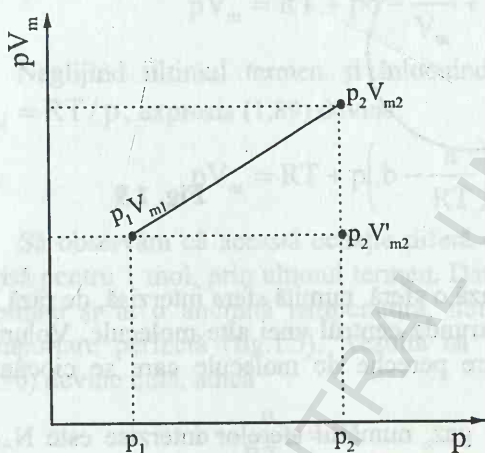


Fig. 1.8

Se observă că volumul V_{m2} al gazului real, aflat sub presiunea p_2 , este mai mare decât volumul V_{m2}' al gazului ce ar corespunde la o comportare ideală, comprimat în aceleași condiții. Așadar, gazul real se comprimă mai puțin în acest domeniu al presiunilor înalte decât s-ar comprima gazul dacă ar avea o comportare ideală. Acest lucru se datorează forțelor de repulsie dintre moleculele gazului, forțe ce apar la distanțe mici dintre molecule. Să găsim ecuația în acest domeniu.

Ecuația dreptei $p_1 V_{m1} - p_2 V_{m2}$ poate fi redată prin:

$$pV_m = bp + m \quad (1.82)$$

sau

$$p(V_m - b) = m \quad (1.83)$$

La presiuni joase, prin extrapolarea dreptei din fig.1.8 rezultă că,

$$m = pV_m = RT \quad (1.84)$$

și (1.83) devine:

$$p(V_m - b) = RT \quad (1.85)$$

Aceasta este ecuația ce redă comportarea gazului real la presiuni mari și foarte mari.

Constanta b are dimensiunile unui volum și, așa cum se va dovedi, este proporțională cu volumul propriu, V_p , al moleculelor.

În cele ce urmează, se stabilește relația dintre b și volumul propriu, V_p , al moleculelor. La ciocnirea a două molecule, distanța minimă dintre centrele lor va fi $2r$, unde r este raza moleculei (fig.1.9).

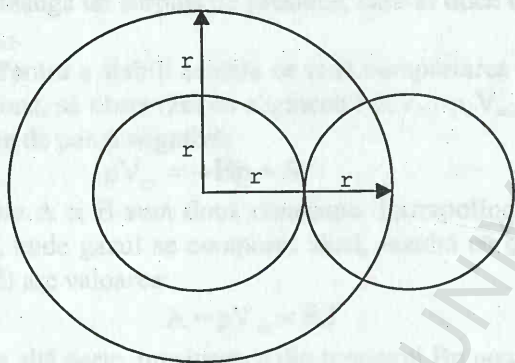


Fig. 1.9

Această pereche de molecule creează o sferă, numită sfera interzisă, de rază $2r$. În interiorul acestei sfere nu poate pătrunde centrul unei alte molecule. Volumul acestei sfere interzise, creat de fiecare pereche de molecule care se ciocnesc,

este $V_i = \frac{4\pi(2r)^3}{3}$. Pentru un mol de gaz, numărul sferelor interzise este $N_A/2$.

Volumul total interzis reprezintă covolumul și se notează cu b și este dat de relația:

$$b = \frac{N_A}{2} \cdot V_i = \frac{N_A}{2} \cdot \frac{4\pi(2r)^3}{3} = 4N_A \cdot \frac{4\pi r^3}{3} = 4V_p.$$

Deci

$$b = 4 \cdot V_p \quad (1.86)$$

În concluzie, la comprimarea gazelor se deosebesc două domenii ale curbelor $pV_m=f(p)$ sau $Z=f(p)$. În primul domeniu al presiunii, în ecuație intervine o corecție de presiune datorită coeziunii moleculelor, coeziune ce este reflectată de existența presiunii interne $\Pi = a/V_m^2$. În domeniul presiunilor înalte (curba ascendentă), în ecuație intervine o corecție de volum, datorită volumului propriu al moleculelor, ce este redat prin covolumul b , dat de ecuația (1.86).

Aceste două corecții care s-au găsit pentru domenii diferite ale presiunii trebuie să reflecte comportarea sistemului pe întregul domeniu al presiunii. Deci cele două corecții trebuie să fie cuprinse în aceeași ecuație de stare pentru gazele reale. Unificând ecuațiile (1.78) și (1.85), rezultă că ecuația de stare a gazelor reale pentru un mol este:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.87)$$

Pentru n moli de gaz ce ocupă volumul $V = nV_m$, ecuația (1.87) devine:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (1.88)$$

Atît ecuația (1.87) cît și (1.88) reprezintă ecuațiile lui van der Waals (1873).

Efectuînd calculele, în (1.87), se obține:

$$pV_m = RT + pb - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2} \quad (1.89)$$

Neglijînd ultimul termen și înlocuind volumul V_m din membrul doi cu $V_m = RT/p$, expresia (1.89) devine:

$$pV_m = RT + p\left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad (1.90)$$

Să observăm că această ecuație diferă de ecuația de stare a gazului perfect, scrisă pentru 1 mol, prin ultimul termen. Dar s-a arătat că pe un anumit interval de presiune și la o anumită temperatură, numită temperatură Boyle, gazele au o comportare perfectă (fig.1.5). Rezultă că la această temperatură paranteza din (1.90) devine nulă, adică

$$b - \frac{a}{RT_B} = 0 \quad (1.91)$$

Din (1.91) rezultă expresia temperaturii Boyle:

$$T_B = \frac{a}{R \cdot b} \quad (1.92)$$

1.5.1.1 Ecuații viriale pentru gaze reale

Ecuația van der Waals (1.87) poate fi redată printr-o ecuație virială. Înlocuind $V_m = RT/p$ în (1.89), se obține:

$$pV_m = RT + p\left(b - \frac{a}{RT}\right) + \frac{ab}{(RT)^2} p^2 \quad (1.93)$$

sau, sub forma virială,

$$pV_m = RT + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + \dots \quad (1.94)$$

Să observăm că al doilea coeficient virial B are expresia, $B = b - \frac{a}{RT}$. În acord cu (1.91) la temperatura Boyle, $B=0$.

Acuratețea descrierii comportării gazului real este cu atât mai mare, cu cât ecuația virială (1.94) conține mai mulți termeni. În (1.94) B , C ... reprezintă al doilea coeficient virial, al treilea ș.a.m.d. și după cum se observă aceștia depind de temperatură.

Ecuația virială poate fi dată și ca o serie de puteri în $1/V_m$. Într-adevăr, prin înmulțirea ecuației (1.87) cu $1/(V_m - b)$, obținem:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.95)$$

sau,

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1 - b/V_m} - \frac{a}{RTV_m} \right) \quad (1.95)'$$

deoarece $b/V_m \ll 1$, primul termen din paranteză se dezvoltă în serie Taylor:

$$\left(\frac{1}{1 - b/V_m} \right) = 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots$$

Cu această expresie, din (1.95) avem:

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \right] \quad (1.96)$$

și încă,

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots + \dots \right) \quad (1.96)'$$

Așa cum s-a menționat, comportarea unui gaz real se studiază și prin intermediul factorului de compresibilitate Z . Luând în considerație (1.69), din (1.87) obținem:

$$Z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} \quad (1.97)$$

sau,

$$Z = Z_{\text{rep}} - Z_{\text{atr}} \quad (1.97)'$$

Termenii Z_{rep} și Z_{atr} reliefează forțele de repulsie dintre molecule, ce se manifestă la presiuni mari, respectiv forțele de atracție dintre molecule, ce apar în domeniul presiunilor nu prea mari. Și expresia factorului de compresibilitate Z poate fi scrisă ca o ecuație virială.

Dacă (1.94) se înmulțește cu $1/RT$ și se ia în considerație (1.69), se obține

$$\frac{pV_m}{RT} = Z = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \quad (1.98)$$

Cu (1.98), ecuația de stare a gazelor reale devine:

$$pV_m = ZRT \quad (1.98)'$$

sau pentru n moli,

$$pV = nZRT \quad (1.99)$$

În practică, aceste ecuații sînt cel mai des folosite. Să observăm că dacă $Z=1$, se regăsesc ecuațiile de stare a gazelor perfecte; pentru 1mol din (1.98)' și pentru n moli din (1.99).

1.5.2 Parametrii critici T_c , p_c și V_{mc}

Să revenim la ecuația lui van der Waals (1.87).

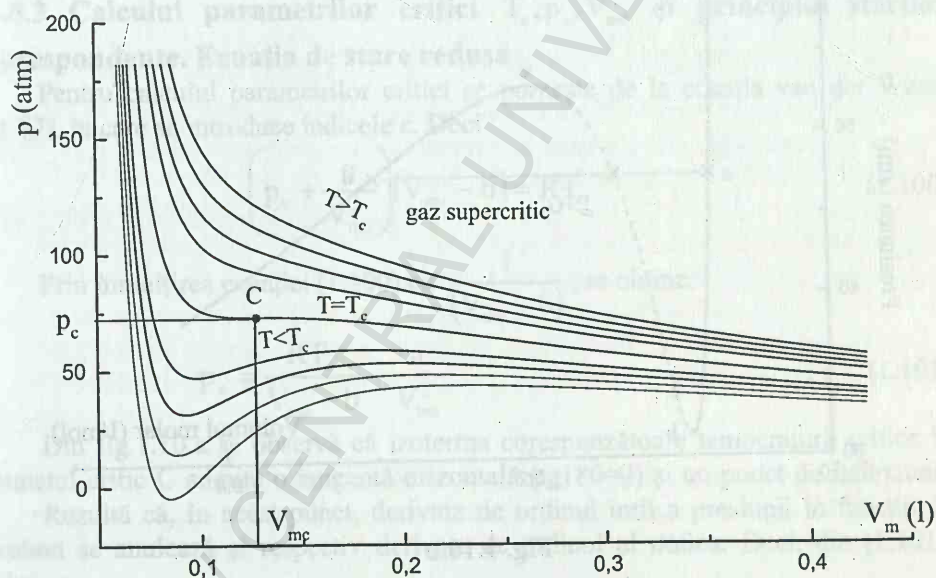


Fig. 1.10.a

Izotermele unui gaz real obținute din ecuația van der Waals, în diagrama p - V_m , pentru diferite temperaturi, au alura celor din fig.1.10.a.

Ecuația lui van der Waals este de gradul trei în V_m și deci are trei rădăcini.

Din acest motiv, sînt trei cazuri:

- o rădăcină reală și două complexe,
- toate cele trei rădăcini sînt reale și egale între ele,

- cele trei rădăcini sînt reale și distincte.

Primul caz corespunde temperaturilor pentru care gazul are o comportare ideală ($T > T_c$). În cazul acesta, pentru o pereche de valori ale lui p și T există doar o singură valoare pentru volumul V_m . Rădăcinile complexe nu au sens fizic.

Cazul al doilea corespunde temperaturii critice, T_c (punctul C).

La temperatura critică apar primele picături de lichid. *Temperatura critică este temperatura peste care gazul nu poate fi lichefiat oricît de mare ar fi presiunea exercitată.* La temperatura critică corespunde V_{mc} și p_c .

Cazul al treilea corespunde temperaturilor subcritice și deci presiunilor subcritice. Izotermele subcritice obținute experimental prezintă o porțiune orizontală (ad) (fig. 1.10.b) care corespunde transformării de fază vapori-lichid, spre deosebire de cele teoretice, obținute din ecuația lui van der Waals, care prezintă o porțiune ondulată (abcd).

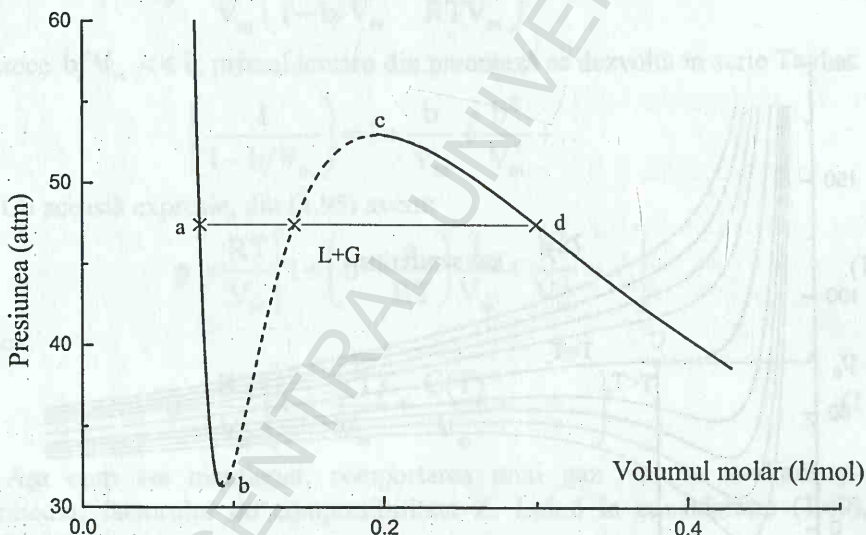


Fig. 1.10.b

Porțiunea (ab) corespunde stării metastabile a lichidului, iar porțiunea (cd) stării metastabile a vaporilor. Porțiunea punctată (bc) corespunde stărilor instabile din punct de vedere termodinamic, cînd $(\partial V / \partial p) > 0$ (vezi condițiile 12.75 și 12.76)

Faptul că punctele c și b în practică nu pot fi atinse se datorează fluctuațiilor care sunt inevitabile în orice sistem fizic.

De subliniat că orizontala ad, care redă calea urmată de un sistem real atît la comprimare cît și la destindere, intersectează izoterma teoretică pe domeniul abcd astfel încît suprafețele de deasupra și de dedesubtul acestei orizontale ad sînt egale

(v. demonstrația în *Termodinamică tehnică avansată*, A. Bejan, Ed. Tehnică, 1996).

La punctul critic ($T=T_c$) volumul molar al lichidului este egal cu volumul molar al gazului. De asemenea, căldura molară de evaporare $\Delta_{\text{vap}}H_m^0$ se micșorează odată cu creșterea temperaturii către temperatura critică, T_c și devine nulă, $\Delta_{\text{vap}}H_m^0=0$, la T_c .

În tabelul 1.1 se dau parametrii critici T_c , p_c și V_{mc} pentru cîteva gaze.

Tabelul 1.1

gazul	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$p_c(\text{atm})$	$V_{mc}(\text{cm}^3)$
He	-267,9	2,3	60,6
H ₂	-240,0	12,8	64,3
O ₂	-118,8	49,3	74,3
CO ₂	31,0	73,0	96,1
Cl ₂	144	76,1	124,2
H ₂ O	374,2	216,2	56,8

1.5.3 Calculul parametrilor critici T_c, p_c, V_{mc} și principiul stărilor corespondente. Ecuația de stare redusă

Pentru calculul parametrilor critici se pornește de la ecuația van der Waals (1.87), în care se introduce indicele c. Deci

$$\left(p_c + \frac{a}{V_{mc}^2}\right)(V_{mc} - b) = RT_c \quad (1.100)$$

Prin înmulțirea ecuației (1.100) cu $\frac{1}{(V_{mc} - b)}$, se obține:

$$p_c = \frac{RT_c}{V_{mc} - b} - \frac{a}{V_{mc}^2} \quad (1.101)$$

Din fig.1.10.a se observă că izoterma corespunzătoare temperaturii critice în punctul critic C admite o tangentă orizontală ($tg180=0$) și un punct de inflexiune.

Rezultă că, în acest punct, derivata de ordinul întâi a presiunii în funcție de volum se anulează și respectiv derivata de ordinul al doilea. Deci, din (1.101), obținem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mc}^3} = 0$$

sau,

$$\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} = \frac{2a}{V_{mc}^3} \quad (1.102)$$

Respectiv,

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{mc} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mc}^4} = 0$$

și încă,

$$\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^3} = \frac{3a}{V_{mc}^4} \quad (1.103)$$

Din (1.102) și (1.103), prin împărțire membru cu membru, se obține:

$$V_{mc} = 3b \quad (1.104)$$

Conform cu (1.86), rezultă că

$$V_{mc} = 12V_p \quad (1.105)$$

Deci, volumul critic este de trei ori mai mare decât covolumul și, conform cu (1.105), de 12 ori mai mare decât volumul propriu al moleculelor.

Înlocuind (1.104) în (1.102) sau (1.103), se obține expresia pentru T_c :

$$T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb} = \frac{8}{27} \cdot T_B \approx \frac{1}{3} T_B \quad (1.106)$$

S-a găsit că temperatura Boyle are expresia $T_B = \frac{a}{(Rb)}$. Din (1.106) rezultă că T_c reprezintă aproximativ $1/3$ din temperatura Boyle și deci gazele se supun ecuației de stare a gazelor perfecte la temperaturi de peste trei ori mai mari decât temperatura critică, T_c și la presiuni relativ mici.

Înlocuind (1.104) și (1.106) în (1.101), rezultă expresia presiunii critice, p_c , adică

$$p_c = \frac{8a}{2 \cdot 27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

sau,

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1.107)$$

Pentru a găsi ecuația de stare redusă, și de aici teorema stărilor corespondente, trebuie să se exprime constantele a , b , și R în funcție de parametrii critici. Din (1.104) rezultă:

$$b = V_{mc} / 3 \quad (1.108)$$

Introducând (1.108) în (1.107), se obține expresia pentru a :

$$a = 3p_c V_{mc}^2 \quad (1.109)$$

Expresia lui R se obține înlocuind (1.108) și (1.109) în (1.106):

$$R = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_c V_{mc}}{T_c} \quad (1.110)$$

Expresiile lui a , b și R se înlocuiesc în ecuația van der Waals (1.87) și se obține:

$$\left(p + \frac{3p_c \cdot V_{mc}^2}{V_m^2}\right) \left(V_m - \frac{V_{mc}}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_c V_{mc}}{T_c} \cdot T \quad (1.111)$$

Înmulțind cu $\frac{3}{(p_c \cdot V_{mc})}$, ecuația (1.111) devine:

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3p_c \cdot V_{mc}^2}{p_c \cdot V_m^2}\right) \cdot \left(3 \frac{V_m}{V_{mc}} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_c} \quad (1.112)$$

Se introduc următoarele notații:

$$\pi = \frac{p}{p_c}; \varphi = \frac{V_m}{V_{mc}}; \tau = \frac{T}{T_c} \quad (1.113)$$

În (1.113) π , φ și τ se numesc parametri reduși. Cu aceste notații, după simplificări, (1.112) devine:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right) \cdot (3\varphi - 1) = 8\tau \quad (1.114)$$

Ecuația (1.114) se numește ecuația de stare redusă van der Waals. Să observăm că în această ecuație nu figurează nici o constantă dependentă de natura gazului. Pe baza ecuației de stare reduse (1.114), s-a enunțat teorema stărilor corespondente astfel:

Două substanțe care au aceiași parametri reduși sînt în stări corespondente, avînd aceleași proprietăți termodinamice.

De exemplu, H_2 la $T = -206,7^\circ C$ și $p = 1,28 \text{ atm}$ are parametri reduși $\tau = 2,0$ și respectiv $\pi = 0,1$. În aceste condiții, H_2 va avea aceleași proprietăți termodinamice ca și Cl_2 , care la $T = 561^\circ C$ și $p = 7,6 \text{ atm}$ are aceiași parametri reduși.

Verificarea acestei teoreme se poate face calculînd valoarea factorului de compresibilitate Z . Într-adevăr, înlocuind în expresia lui Z dată de (1.69), ecuațiile (1.113) se obține:

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{mc}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\varphi}{\tau} = Z_c \cdot \frac{\pi\varphi}{\tau} \quad (1.115)$$

Pentru Z_c avem:

$$Z_c = \frac{p_c V_{mc}}{RT_c} = \frac{\frac{a}{27b^2} 3b}{R \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}} = \frac{3}{8} = 0,375$$

Valorile lui Z_c obținute din datele experimentale pentru p_c , V_{mc} și T_c variază între 0,26 și 0,34, deci suficient de aproape de cea teoretică.

Valorile lui Z calculate din (1.115) sînt identice pentru toate substanțele ce sînt în stări corespondente. Acest rezultat are o valoare practică incontestabilă, deoarece se pot construi diagrame generalizate $Z=f(\pi)$ pentru diferite temperaturi reduse, τ .

În fig. 1.11 se prezintă o astfel de diagramă, obținută din datele pentru $Z = Z(\tau)_\pi$, din *Termodinamica tehnică avansată*, de A. Bejan, p. 825. Deoarece citirea valorilor lui Z de pe aceste diagrame introduce erori, în tabel se dau valorile numerice ale lui Z în funcție de presiunea redusă și temperatura redusă. Orice valoare intermediară se determină prin interpolare liniară.

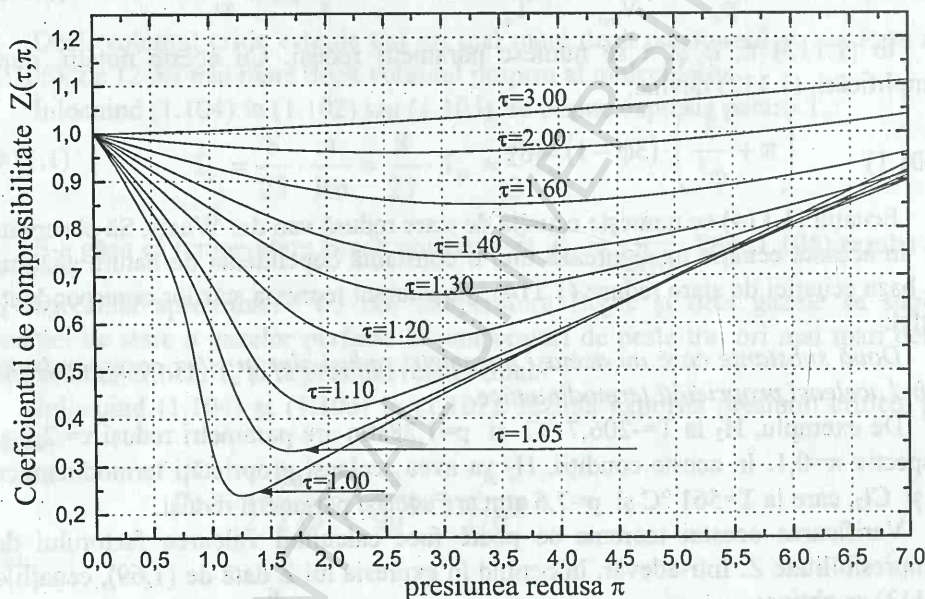


Fig. 1.11

1.5.4 Ecuațiile de stare Peng-Robinson și Dan Geană ale gazelor reale

Ecuația de stare van der Waals nu redă cu mare fidelitate comportarea fluidelor în domeniul presiunilor mari sau pe un domeniu larg al temperaturii.

În continuare, se dau încă două ecuații propuse în ultimul timp, care iau în considerație dependența parametrului $a = f(T)$.

Ecuația Peng - Robinson (1976)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (1.116)$$

unde,

$$a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (1.117)$$

$$\alpha(T) = \left\{ 1 + k \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right] \right\}^2 \quad (1.118)$$

$$k = 0,3764 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (1.119)$$

În (1.119), ω reprezintă un parametru ce depinde de geometria moleculei și se numește factor acentric.

Constanta b , covolumul, are expresia:

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (1.120)$$

Ținând cont de expresia factorului de compresibilitate Z (1.69), din (1.116) se obține:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1.121)$$

unde:

$$B = \frac{p_b}{RT} \text{ și } A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (1.122)$$

Ecuția Dan Geană (1986)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{(V_m - d)^2 + c} \quad (1.123)$$

Această ecuație a fost propusă în 1986 de profesorul Dan Geană, de la Universitatea Politehnică din București.

Dependența parametrului a de temperatură este dată de funcția:

$$a(T) = a\beta \left(\frac{T}{T_c} \right) \text{ cu } \beta \left(\frac{T}{T_c} \right) = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-m} \quad (1.124)$$

Luând în considerație expresiile parametrilor reduși, date de (1.113), și expresia factorului de compresibilitate critic, $Z_c = p_c V_{mc} / RT_c$, din (1.123) se obține ecuația redusă:

$$\pi = \frac{\tau}{Z_c \varphi - \Omega_b} - \frac{\Omega_a \beta(\tau)}{(Z_c \cdot \varphi - \Omega_b)^2 + \Omega_c} \quad (1.125)$$

unde,

$$\begin{aligned} \Omega_a &= a \frac{p_c}{R^2 T_c^2} \cdot \frac{1}{\beta(\tau)}; & \Omega_b &= b \frac{p_c}{RT_c}; \\ \Omega_c &= c \frac{p_c^2}{R^2 T_c^2}; & \Omega_d &= d \frac{p_c}{RT_c} \end{aligned} \quad (1.126)$$

Ecuția redusă (1.125) trebuie să satisfacă următoarele condiții:

$$1) \tau = \frac{T}{T_c} = 1; \pi = \frac{p}{p_c} = 1; \varphi = \frac{V}{V_c} = 1 \quad (1.127)$$

$$2) \left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi} \right)_{\tau} = 0; \text{ cu } \tau = 1; \varphi = 1 \quad (1.128)$$

$$3) \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \varphi^2} \right)_{\tau} = 0; \text{ cu } \tau = 1; \varphi = 1 \quad (1.129)$$

$$4) \alpha_c = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_{\varphi} = 0; \text{ cu } \tau = 1; \varphi = 1 \quad (1.130)$$

$$\text{cu } \alpha_c = 0,9076 [1 + \tau(T_c - \tau)^{-1} \ln p_c] \quad (1.131)$$

Rezolvînd sistemul cu patru ecuații obținut, se găsesc expresiile:

$$\begin{aligned} \Omega_a &= \frac{(\alpha_c - 1)^3}{(\alpha_c + m)^3}; & \Omega_b &= Z_c - \frac{1 + m}{\alpha_c + m}; \\ \Omega_c &= \frac{(\alpha_c - 1)^2 (3m + 4 - \alpha_c)}{4(\alpha_c + m)^3}; & \Omega_d &= Z_c - \frac{\alpha_c - 1}{2(\alpha_c + m)} \end{aligned} \quad (1.132)$$

Pentru constantele a, b, c și d rezultă:

$$\begin{aligned} a &= \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \beta(\tau) \Omega_a; & b &= \frac{R T_c}{p_c} \Omega_b; \\ c &= \frac{R^2 T_c^2}{p_c^2} \Omega_c; & d &= \frac{R T_c}{p_c} \Omega_d; \end{aligned} \quad (1.133)$$

Pe această cale, parametrii ecuației (1.123) sînt exprimați în funcție de Z_c , α_c și m . Z_c este cel experimental și poate fi calculat din datele critice ale fluidelor (vezi exercițiul 5). (Pentru calcule concrete, vezi "Proprietăți fizice ale fluidelor" de D.Geană et al, Editura Tehnică, București, 1993).

În continuare, pentru comparație, s-a trasat diagrama $p = f(V)$ pentru un mol de N_2 , la trei temperaturi: $T > T_c$, $T = T_c$ și $T < T_c$, utilizînd ecuațiile van der Waals, Peng-Robinson și Dan Geană (fig. 1.12). După cum se poate observa, curbele corespunzătoare temperaturii critice prezintă un punct de inflexiune pentru toate cele trei ecuații, la aceeași presiune și același volum.

De remarcă că ecuațiile Peng-Robinson și Geană duc practic la aceeași reprezentare sub temperatura critică (linia plină).

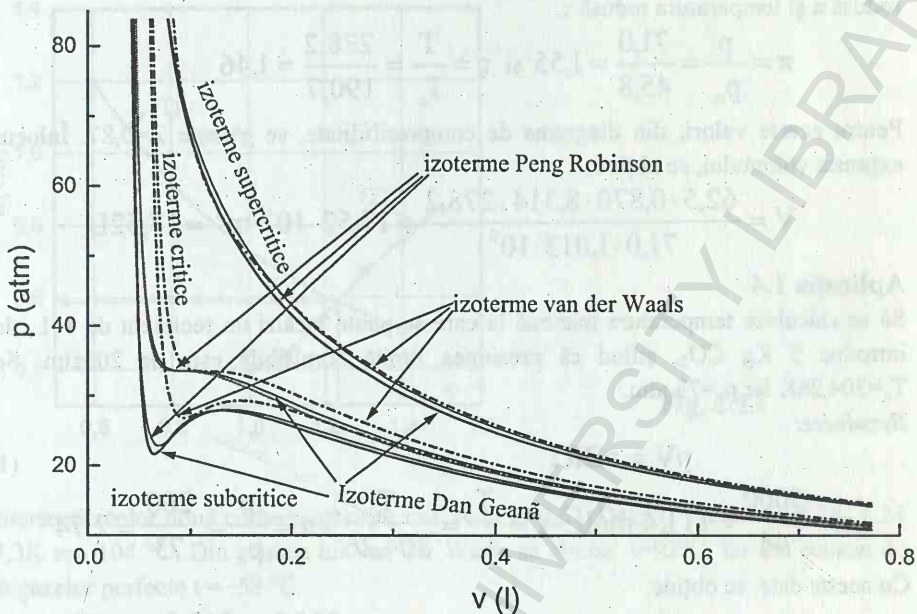


Fig.1.12

Aplicația 1.3

Să se calculeze volumul ocupat de 1 Kg CH_4 la $T=278\text{K}$ și $p=71\text{atm}$, în următoarele ipoteze:

- gazul are o comportare ideală.
- gazul are o comportare reală. Parametrii critici ai metanului sînt $p_c=45,8\text{atm}$ și $T_c=190,65\text{K}$.

Rezolvare:

Pentru gazele cu comportare ideală se aplică ecuația (1.20)

$$pV=nRT$$

Numărul de moli de metan este,

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{m}{M} = \frac{1000}{16} = 62,5\text{moli}$$

Înlocuind toate valorile în expresia lui V din ecuația de mai sus, se obține,

$$V=20,04\text{L}$$

Pentru gazele reale avem ecuația (1.100):

$$pV = nZRT \quad V = \frac{nZRT}{p}$$

Factorul de compresibilitate Z se citește din diagrama 1.11 după ce se calculează presiunea redusă π și temperatura redusă τ .

$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{71,0}{45,8} = 1,55 \text{ și } \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{278,2}{190,7} = 1,46$$

Pentru aceste valori, din diagrama de compresibilitate, se găsește $Z=0,87$. Înlocuind în expresia volumului, se obține:

$$V = \frac{62,5 \cdot 0,870 \cdot 8,314 \cdot 278,2}{71,0 \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 17,52 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 17,52 \text{ L}$$

Aplicația 1.4

Să se calculeze temperatura maximă la care se poate încălzi un recipient de 10L, dacă se introduc 5 Kg CO_2 , știind că presiunea limită admisibilă este de 200atm. Se dau $T_c=304,26\text{K}$ iar $p_c=73 \text{ atm}$.

Rezolvare:

$$pV = nZRT \quad (1.100)$$

$$n = \frac{5000}{44} = 111,4 \text{ moli}; \quad \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{T}{304,26}; \quad \pi = \frac{p}{p_c} = \frac{200}{73} = 2,74$$

Cu aceste date, se obține:

$$pV = 200 \cdot 10 = Z \cdot 111,4 \cdot 0,082T \Leftrightarrow Z = \frac{218,9}{T} = \frac{218,9}{\tau T_c} = \frac{0,72}{\tau}$$

Deci,

$$Z = \frac{0,72}{\tau} \quad (a)$$

Pentru a determina valoarea factorului de compresibilitate Z , se trasează graficul $Z=f(\tau)$. În acest scop se dau valori arbitrare lui τ (desigur, de același ordin de mărime cu cele reale) și din (a) se determină valoarea respectivă a lui Z .

τ	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
Z	1,2	0,9	0,72	0,6	0,51

Din tabelul de mai sus se obține curba 1 (vezi figura 1.13).

Pentru a obține temperatura redusă și valoarea corespunzătoare a lui Z , se procedează astfel: cunoscând presiunea redusă, $\pi=2,74$, se duce o paralelă la ordonată pornind chiar de la 2,74, care va intersecta curbele din diagrama $Z=f(\pi)$ la diferite temperaturi reduse. Corespunzător acestor temperaturi se găsesc valorile lui Z . Astfel, în cazul problemei se găsesc:

τ	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
Z	0,4	0,44	0,55	0,67	0,76	0,85

Cu aceste date se obține curba 2.

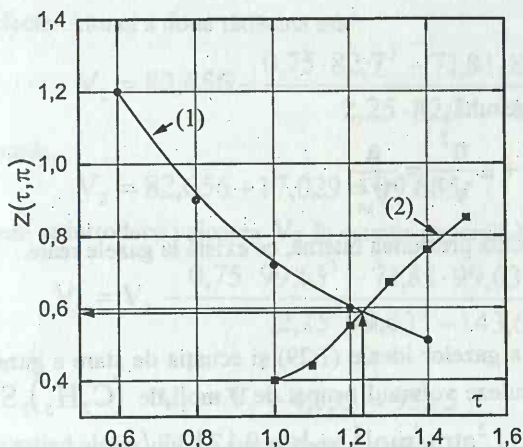


Fig. 1.13

Din intersecția celor două curbe se găsește $\tau=1,24$ și $Z=0,57$. Deci $T = T_c \cdot \tau = 304,26 \cdot 1,24 = 377,3\text{K}$ sau 104°C . Din ecuația lui van der Waals se obține $t=92^\circ\text{C}$, iar din ecuația de stare a gazelor perfecte $t = -58^\circ\text{C}$.

Aplicația 1.5

Luând în considerație expresia presiunii interne, dată de (1.18)

$$\Pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (1.18)$$

se cere:

a) Valoarea presiunii interne la gaze ideale, ținând cont de ecuația de stare

$$pV = nRT \quad (1.29).$$

b) Expresia presiunii interne în cazul gazelor reale, luând în considerație ecuația de stare van der Waals (1.88).

Rezolvare

a) Din ecuația de stare a gazului perfect, prin derivare, avem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{V}$$

Înlocuind $(\partial p / \partial T)_v$ în (1.18), rezultă:

$$\Pi = T \frac{nR}{V} - \frac{nRT}{V} = 0$$

Deci, așa cum s-a arătat, presiunea internă la gazele ideale este nulă.

b) Expresia presiunii, din ecuația van der Waals, este:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Cum a și b nu depind de temperatură, avem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

Înlocuind expresia derivatei în (1.18), rezultă:

$$\Pi = \frac{TnR}{V-nb} - \frac{nRT}{V-nb} + a \frac{n^2}{V^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

Într-adevăr, am arătat că a/V_m^2 reprezintă presiunea internă, ce există la gazele reale.

Aplicația 1.6

Luînd în considerație ecuația de stare a gazelor ideale (1.29) și ecuația de stare a gazelor reale van der Waals (1.88), să se calculeze volumul ocupat de 2 moli de $(C_2H_5)_2S$ la $T=378K$ și $p=0,75$ atm, dacă $a = 18,75 L^2 atm/mol^2$ și $b = 0,1214 L/mol$.

Rezolvare

Dacă gazul s-ar comporta perfect, atunci, în acord cu (1.29), avem:

$$V = nRT/p = 8,27 \cdot 10^{-2} m^3 = 82,7 L$$

Dacă gazul se comportă real, trebuie să aplicăm ecuația:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT \quad (1.88)$$

Înlocuind a , b , p , n , R și T în (1.88), se obține o ecuație de gradul al treilea în V . Pentru a nu mai exprima constantele a și b în sistemul internațional, vom lucra cu valorile în sistemul tolerat, deci avem:

$$\left(0,75 + \frac{75,0}{V^2}\right)(V - 0,2428) = 72$$

sau,

$$0,75V^3 - 62,0V^2 + 75,0V - 18,21 = 0$$

Ecuația aceasta se rezolvă prin metoda iterativă a lui Newton. Notăm membrul stîng al ecuației cu $f(V)$, deci $f(V)=0$. În general, pentru ecuația $f(x)=0$, a $(n+1)$ -a iterație (estimare) a rădăcinii se exprimă prin relația:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad \text{unde} \quad f'(x_n) = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_n}$$

Calculăm $f'(V)$ și avem:

$$f'(V) = 2,25V^2 - 143,62V + 75$$

$$V_{n+1} = V_n - \frac{0,75V_n^3 - 71,81V_n^2 + 75V_n - 18,21}{2,25V_n^2 - 143,62V_n + 75} \quad (a)$$

Luind $n=1$, pentru V_1 putem lua chiar valoarea obținută din ecuația de stare a gazelor perfecte. Atunci a doua rădăcină este:

$$V_2 = 82,656 - \frac{0,75 \cdot 82,7^3 - 71,81 \cdot 82,7^2 + 75 \cdot 82,7 - 18,21}{2,25 \cdot 82,7^2 - 143,62 \cdot 82,7 + 75}$$

de unde,

$$V_2 = 82,656 + 17,029 = 99,685$$

Acum se introduce valoarea V_2 în ecuația generală (a): $n=2$, de unde:

$$V_3 = V_2 - \frac{0,75 \cdot 99,63^3 - 71,81 \cdot 99,63^2 + 75 \cdot 99,63 - 18,21}{2,25 \cdot 99,63^2 - 143,62 \cdot 99,63 + 75}$$

sau,

$$V_3 = V_2 - 4,535 = 95,15$$

Procedind astfel, după a șasea iterație găsim:

$$V_6 = 94,693 - 2,3 \cdot 10^{-9} = 94,69 \text{ L}$$

Acesta este volumul real al sistemului.

Aplicația 1.7

Variația densității în funcție de presiune, $\rho = f(p)$ la $T=273\text{K}$ pentru un derivat clorurat în stare gazoasă este dată în tabelul de mai jos:

$p(\text{N/m}^2)$	101325	67583,7	50662,5	25331,25
$\rho(\text{kg/m}^3)$	2,3074	1,5263	1,1401	0,566
$p/\rho(\text{J/kg})$	43913,06	44279,48	44436,89	44707,46

Se cere:

- gazul se comportă ideal?
- masa molară a derivatului clorurat;
- al doilea coeficient virial, B;
- formula moleculară.

Rezolvare

În ecuația de stare a gazului ideal, $pV_m = RT$, introducem $V_m = M/\rho$ și obținem:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} \quad (1.134)$$

În acord cu această egalitate, pentru un gaz ideal trebuie ca $p/\rho = \text{const.}$, sau trebuie ca reprezentarea

$$p = \frac{RT}{M} \rho \quad (1.135)$$

în coordonate $(p - \rho)$ să ducă la o dreaptă ce trece prin origine.

Să verificăm (1.134). În acest sens, se va calcula raportul p/ρ . Datele sînt trecute în același tabel de mai sus. Din ultima linie se observă că raportul p/ρ nu rămîne constant. Rezultă că derivatul halogenat nu se supune ecuației de stare a gazului ideal. Introducînd $V_m = M/\rho$ în ecuația (1.98), obținem:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{ZRT}{M} \quad (1.136)$$

b) La presiuni mici, omițînd termenii de ordinul al II-lea din (1.98), avem $Z = 1 + B(T)p$. Introducînd această expresie în (1.136), rezultă:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}(1 + Bp) \text{ sau, } \frac{p}{\rho} = \frac{RTB}{M}p + \frac{RT}{M} \quad (1.137)$$

Din reprezentarea $p/\rho = f(p)$, ordonata la origine are valoarea

$$\frac{RT}{M} = 44950 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

de unde,

$$M = \frac{8,314 \cdot 273,15}{44950} = 5,05 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

c) Din panta dreptei avem:

$$\text{tg} \alpha = -\text{tg}(180 - \alpha) = \frac{RT}{M} B = 44950 \cdot B$$

sau

$$B = -2,4 \cdot 10^{-7} \text{ N}^{-1} \text{ m}^2$$

d) Notăm formula moleculară $C_x H_y Cl_z$. Masa molară este:

$$12x + y + 35,5z = 50,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Egalitatea este satisfăcută numai dacă $z=1$, $x=1$ și

$$y = 50,5 - (12 + 35,5) = 3$$

Deci formula moleculară este CH_3Cl .

Aplicația 1.8

Pentru descrierea comportării gazelor reale s-a propus următoarea ecuație de stare (Atkins și Trapp):

$$p = \frac{RT}{V_m} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3} \quad (a)$$

Sa se găsească constantele critice ale gazului în funcție de B și C , precum și expresia factorului de compresibilitate critic, Z_c .

Rezolvare

Izoterma corespunzătoare temperaturii critice (v. fig.1.10), în punctul critic C, admite o tangentă orizontală de pantă nulă ($tg180=0$) și un punct de inflexiune. În acest punct, derivatele de ordinul întâi și de ordinul doi a presiunii în funcție de volum se anulează. Deci

$$\left(\frac{dp}{dV_m}\right)_T = -\frac{RT}{V_m^2} + \frac{2B}{V_m^3} - \frac{3C}{V_m^4} = 0$$

$$\left(\frac{d^2p}{dV_m^2}\right)_T = -\frac{2RT}{V_m^3} - \frac{6B}{V_m^4} + \frac{12C}{V_m^5} = 0$$

Ținând cont că derivatele de mai sus sînt calculate în punctul critic, acestea devin:

$$RT_c V_{mc}^2 + 2BV_{mc} - 3C = 0$$

$$RT_c V_{mc}^2 - 3BV_{mc} + 6C = 0$$

De unde:

$$V_{mc} = \frac{3C}{B}; \quad T_c = \frac{B^2}{3RC}$$

Înlocuind aceste expresii în ecuația (a), găsim:

$$p_c = \frac{B^3}{27C^2}$$

Cu aceste valori ale parametrilor critici avem:

$$Z_c = \frac{p_c V_{mc}}{RT_c} = \frac{1}{3}$$

VARIABLE DE STARE

2.1 Definiții și clasificare

Starea termodinamică a unui sistem este complet determinată dacă, la orice moment dat t , se cunosc niște mărimi macroscopice numite variabile de stare.

Unele dintre aceste variabile ce caracterizează starea sistemului pot fi determinate direct, prin măsurători experimentale, ca de exemplu: temperatura, presiunea și volumul molar. Tocmai din acest motiv aceste variabile au fost alese ca *variabile independente*. Variabilele independente se mai numesc și parametri de stare. Celelalte variabile ce se obțin prin calcule, din ecuațiile de definiție, se numesc variabile dependente. Variabilele dependente se numesc *funcții de stare*.

Așa cum s-a arătat, între parametrii de stare se stabilesc niște relații de dependență numite ecuații de stare, ce sînt de forma (1.19):

$$f(T, p, V_m) = 0$$

Ecuația (1.19) exprimă faptul că două variabile independente determină în mod univoc pe cea de-a treia. Într-adevăr, în absența unor forțe externe, volumul molar al unui component gazos cu comportare ideală este univoc determinat dacă se cunosc variabilele independente temperatura și presiunea. Deci, conform cu (1.20), avem:

$$V_m = f(T, p) \quad \text{sau,} \quad V_m = (RT/p)$$

În (1.20), volumul molar joacă și rolul unei variabile dependente de variabilele independente T și p ce pot lua diferite valori pentru care mai este încă valabilă ecuația (1.20). De asemenea, T și p din (1.19), pe rînd, pot juca rolul de variabile dependente, adică

$$p = f(T, V_m) \quad \text{sau,} \quad p = (RT/V_m) \quad (2.1)$$

respectiv,

$$T = f(p, V_m) \quad \text{sau,} \quad T = (pV_m/R) \quad (2.2)$$

Ecuațiile (1.20), (2.1) și (2.2) demonstrează cu prisosință că variabilele T , p și V_m , deși sînt variabile independente (parametri de stare), pe rînd pot juca și rolul de variabile dependente, deci funcții de stare, ce pot fi obținute cu ajutorul variabilelor independente. Alături de aceste funcții de stare, în termodinamică se întîlnesc și alte funcții de stare ca: energia internă U , entalpia H , energia Helmholtz F , energia Gibbs G și entropia S (în transformări reversibile).

De menționat că nu trebuie să se facă confuzii între starea termodinamică și starea de agregare. De exemplu, apa între 273K și 373K se află într-o singură stare de agregare dar poate fi într-o infinitate de stări termodinamice. Într-adevăr, la oricare temperatură, cuprinsă în acest interval, starea termodinamică este alta.

2.2 Proprietățile funcțiilor de stare

Funcția z , dependentă de variabilele x și y

$$z = z(x, y) \quad (2.3)$$

este o funcție de stare dacă îndeplinește următoarele condiții:

a) Variația Δz , a funcției z ce caracterizează evoluția unui sistem, nu depinde decât de starea inițială și finală a sistemului. Deci,

$$\Delta z = \int_{z_1}^{z_2} dz = z_2 - z_1 \quad (2.4)$$

unde z_1 și z_2 reprezintă valorile funcției z în starea inițială a sistemului și respectiv în starea finală. De exemplu, volumul unui sistem poate să crească din starea 1, de volum V_1 , în starea 2, de volum V_2 , pe căile a și b arătate în figura 2.1

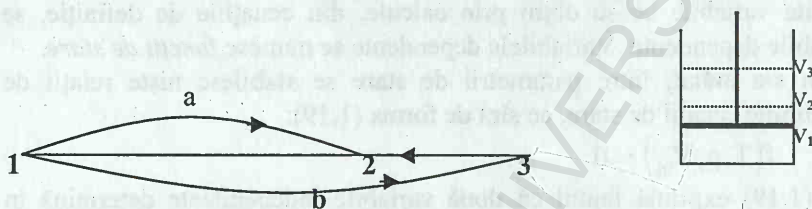


Fig.2.1

Variația volumului pe calea a este data de: $(\Delta V)_a = V_2 - V_1$
respectiv, pe cale b este: $(\Delta V)_b = (V_3 - V_1) + (V_2 - V_3) = V_2 - V_1$

O consecință imediată a acestei proprietăți este:

$$\oint dz = 0 \quad (2.5)$$

adică, variația funcției z pe un contur închis (un ciclu) este nulă.

b) Diferențiala funcției de stare z este o diferențială totală:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (2.6)$$

Diferențiala (2.6) este o diferențială totală numai dacă:

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (2.7)$$

sau

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (2.7)'$$

ceea ce arată că ordinea derivării succesive a funcției de stare z în raport cu variabilele independente x și y nu afectează rezultatul (teorema lui Schwarz).

Dacă variația dz din (2.6) este nulă (creșterea lui z cu creșterea lui x este egală cu scăderea lui z când y crește) avem:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0$$

sau

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (2.8)$$

Înmulțind (2.8) cu $(\partial y / \partial z)_x$ se obține:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \quad (2.9)$$

Relația (2.9) se numește relația ciclică a lui Euler sau relația produsului triplu.

Așa cum vom vedea, această relație are mari aplicații în termodinamică.

Deoarece în termodinamică există multe funcții de stare, în continuare, ne propunem să analizăm succint două aspecte și anume:

1. Semnificația fizică a unei diferențiale totale a unei variabile generale z ce depinde de variabilele independente x și y ,

2. Semnificația fizică a unei derivate parțiale.

Le vom trata pe rând.

1. Trebuie să observăm că fiecare termen din membrul drept din (2.6) își aduce o contribuție prin variațiile dx și respectiv dy la variația totală dz .

Dacă $y = \text{const.}$ atunci contribuția primului termen, la variația elementară dz , se interpretează astfel: cînd variabila x a crescut cu dx , variabila dependentă z a crescut cu dz . Raportul dintre variația elementară dz și variația elementară dx , care este tocmai derivata parțială $(\partial z / \partial x)_y$, ne arată cu cît ar fi crescut variabila dependentă z , dacă variabila independentă x ar fi crescut cu o unitate. Evident, $(\partial z / \partial x)_y$ este o mărime finită. Cum variabila x nu a crescut cu o unitate ci numai cu dx , atunci variația variabilei dependente z este dz și este dată de primul termen din (2.6), adică

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx$$

Aceeași interpretare pentru cel de-al doilea termen din (2.6).

2. Trebuie remarcat că fiecare derivată parțială dintr-o ecuație de forma (2.6), sau o formă similară, exprimă panta unei drepte dacă dependența, $z = f(x)$ este liniară de forma, $z = mx + n$. Într-adevăr, $dz/dx = m$ reprezintă chiar panta drepte.

Dacă dependența este neliniară de forma $z = ax^2 + bx + c$, derivata parțială reprezintă panta tangentei la curbă. Panta tangentei la curbă este dată tocmai de derivata:

$$\text{tg} \alpha_i = (dz_i / dx_i) \quad (i = 1, 2, \dots) \text{ (v.fig.2.2)}$$

Evident, tangenta își schimbă panta de-a lungul curbei și, deci, pentru aceeași variație dx , creșterea dz este alta. Rezultă că raportul (dz/dx) nu este același pentru o dependență neliniară (fig.2.2)

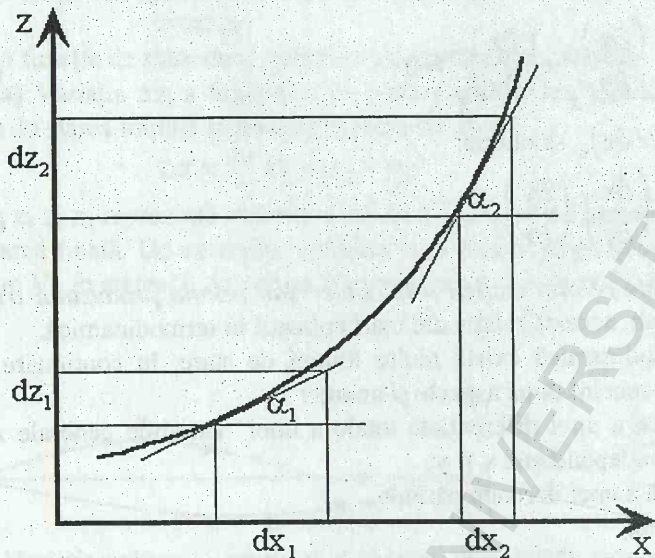


Fig. 2.2

Ca aplicații ale acestor derivate parțiale ce le vom întâlni în cele ce urmează, putem enumera: determinarea volumului parțial molar al unui component i dintr-un amestec, din reprezentarea $V = f(n_i)$, a capacităților calorice la p și ξ constante, din reprezentarea $H_{p,\xi} = f(T)$. De un interes deosebit este determinarea efectului termic diferențial al unei reacții chimice la T , V și T , p constante, din reprezentările $Q_{T,V} = f(\xi)$ și $Q_{T,p} = f(\xi)$ unde, ξ exprimă avansarea reacției chimice (v. (2.71)) și (v.fig.4.7)

2.2.1 Aplicații ale determinantului Jacobian la funcțiile termodinamice

Deoarece funcțiile termodinamice ca: T , p , V , U , H , S etc. sînt funcții implicite de mai multe variabile, este foarte util ca derivatele parțiale ale acestora să fie redactate sub forma unui determinant funcțional, numit și Jacobian. De exemplu, determinantul funcțional sau Jacobianul funcțiilor $u(x, y)$ și $v(x, y)$ este

$$J = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix}$$

de unde

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x$$

Pentru

$$J = \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x \\ \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x \end{vmatrix}$$

avem

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)_x$$

Din astfel de combinații, se obțin câteva proprietăți extrem de importante în termodinamică:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(v, u)}{\partial(y, x)}$$

De asemenea,

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, v)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v & \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_v & \left(\frac{\partial v}{\partial v} \right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v \text{ sau, } \frac{\partial(u, v)}{\partial(v, x)} = -\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v$$

Ultimele două egalități se mai scriu:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_v = \frac{[u, v]}{[x, v]} = -\frac{[u, v]}{[v, x]} \quad (2.10)$$

Din cele de mai sus rezultă următoarele proprietăți:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= [u, x]; \quad [u, u] = 1; \quad \frac{[u, x]}{[u, x]} = 1 \\ \frac{[u, x]}{[x, u]} &= -1; \quad \frac{[u, v]}{[x, y]} = \frac{[u, v]}{[p, q]} \frac{[p, q]}{[x, y]} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Aplicația 2.1

Luând în considerație proprietățile (2.10) și (2.11), să se verifice relația ciclică:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$$

Rezolvare:

În acord cu (2.10), avem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{[T, V]}{[p, V]}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{[p, T]}{[V, T]}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{[V, p]}{[T, p]}$$

Aplicînd (2.11), obținem:

$$\frac{[T, V]}{[p, V]} \frac{[p, T]}{[V, T]} \frac{[V, p]}{[T, p]} = \frac{[T, V]}{[V, T]} \frac{[p, T]}{[T, p]} \frac{[V, p]}{[p, V]} = (-1)(-1)(-1) = -1$$

Aplicația 2.2

Să se demonstreze că volumul V a unui sistem este o funcție de stare.

Rezolvarea 1

Trebuie să dovedim că derivatele de ordinul doi ale variabilei V satisfac egalitatea (2.7). În acest scop luăm în considerație (1.20):

$$V_m = RT/p$$

Derivăm (1.20) în raport cu T la $p = \text{const.}$,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R/p \quad (*)$$

Acum se derivă (1.20) în raport cu p la $T = \text{ct}$ și se obține:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -RT/p^2 \quad (**)$$

Se derivează (*) în raport cu p și (**) în raport cu T :

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p^2} \quad \text{și} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{R}{p^2}$$

Rezultă că derivatele de ordinul II sînt egale și deci V este o funcție de stare

Observație

Folosind aceeași cale demonstrați că, de asemenea, p și T sînt funcții de stare.

Rezolvarea 2

În acord cu (1.20), avem:

$$V = V(T, p)$$

Diferențiala acestei funcții este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (a)$$

Diferențiala funcției V dată de (a) este o diferențială totală dacă, în plus, este satisfăcută și egalitatea (2.7):

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (b)$$

Trebuie să dovedim această egalitate. Luînd în considerație (1.38) și (1.40), avem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V, \text{ respectiv } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T V \quad (c)$$

Înlocuind expresiile (c) în (b), obținem:

$$\alpha \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (d)$$

Introducînd încă odată (c) în (d), rezultă:

$$\alpha \kappa_T = \alpha \kappa_T$$

Rezultă că, într-adevăr, volumul unui sistem este o funcție de stare.

Aplicația 2.3

Utilizînd relația ciclică de forma (2.9) pentru variabilele (T,p,V)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1 \quad (a)$$

se cere:

- să se găsească expresia ce leagă constantele de material (coeficienții termodinamici) α , β și κ_T .
- să se verifice relația $\alpha = \kappa_T \beta p$, calculînd α , β și κ_T pentru un gaz perfect și pentru un gaz real descris de ecuația van der Waals.
- care este relația dintre coeficienții α și κ_T pentru un gaz van der Waals.

Rezolvare

a) Din expresiile constantelor α , β și κ_T , date de (1.38), (1.45) și (1.40), avem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V; \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa_T V}; \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{\beta p} \quad (b)$$

Înlocuind aceste derivate parțiale în relația ciclică obținem expresia ce leagă cei trei coeficienți:

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (c)$$

b) Luînd în considerație ecuațiile de stare ale gazului perfect (1.1), (1.13) și (1.16):

$$(pV)_T = \text{const}$$

$$V = (\text{const})_p T$$

$$p = (\text{const})_V T$$

și, de asemenea, expresiile de la punctul (b), avem respectiv:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\text{const}}{V^2} = -\frac{pV}{V^2} = -\frac{p}{V} = -\frac{1}{\kappa_T V} \Rightarrow \kappa_T = \frac{1}{p} \quad (d)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \text{const} = \frac{V}{T} = \alpha V \Rightarrow \alpha = \frac{1}{T} \quad (e)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \text{const} = \frac{p}{T} = \beta p \Rightarrow \beta = \frac{1}{T} \quad (f)$$

Înlocuind (d), (e) și (f) în $\alpha = \kappa_T \beta p$, această egalitate este verificată.

c) Relația ciclică (a) poate fi scrisă:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (g)$$

Din ecuația (1.95)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

avem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b} \quad (h)$$

Înlocuind expresia acestei derivate date de (h) și pe cele ale celorlalte două din membrul stâng din (g), exprimate prin constantele de material, găsim relația căutăată:

$$\frac{\alpha}{\kappa_T} = \frac{R}{V_m - b}$$

2.3 Variabile extensive și intensive

Funcții omogene de ordinul unu și zero

Variabilele ce depind de cantitatea de substanță din sistem se numesc *variabile extensive*. De exemplu: volumul, capacitatea calorică, entalpia, energia internă, entropia etc.

Variabilele ce nu depind de cantitatea de substanță din sistem se numesc *variabile intensive*. Exemplu: temperatura, presiunea, căldura specifică sau molară, potențialul chimic, indicele de refracție etc.

De menționat că orice variabilă extensivă poate fi transformată într-o variabilă intensivă prin raportare la unitatea de volum, de masă, la un mol etc. De exemplu, volumul V al unui sistem monocomponent raportat la numărul de moli din sistem reprezintă volumul molar, $V/n = V_m$. Acesta este o mărime intensivă.

Într-un sistem omogen, o variabilă intensivă are aceeași valoare în orice element de volum.

O variabilă extensivă, Y , a unui sistem omogen format din $n_1, n_2, \dots, n_c$ moli de componente va fi funcție nu numai de parametrii de stare T și p dar și de numărul de moli ai fiecărui component. Deci,

$$Y = Y(T, p, n_1, \dots, n_c) \quad (2.12)$$

Dacă variabila extensivă este volumul, V , atunci dependența este dată chiar de ecuația de stare:

$$V = V(T, p, n_1, \dots, n_c) \quad (1.30)$$

Experimental s-a constatat că dacă, la T și p constante, se amestecă două soluții lichide de aceeași compoziție, de volume V_1 și V_2 , atunci volumul final este dat de suma volumelor inițiale. Deci, dacă

$$V_1 = V_1(T, p, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

și

$$V_2 = V_2(T, p, 2n_1, 2n_2, \dots, 2n_c) \text{ atunci, } V_f = V_1 + V_2 = V_1 + 2V_1 = 3V_1$$

În schimb, dacă se amestecă două soluții de volume V_1 și V_2 dar de compoziții diferite, atunci volumul final nu mai este dat de suma volumelor inițiale. Dacă,

$$V_1 = V_1(T, p, n_1, n_2, \dots, n_c)$$

și

$$V_2 = V_2(T, p, 2n_1, 3n_2, \dots, 1,5n_c) \text{ rezultă } V_f \neq V_1 + V_2.$$

În general, dacă V este volumul unei soluții formată din $n_1, n_2, \dots, n_c$ moli componente, atunci volumul unei soluții formată din $kn_1, kn_2, \dots, kn_c$ moli este kV , în aceleași condiții de T și p . În acest caz, (1.30) devine:

$$kV = V(T, p, kn_1, kn_2, \dots, kn_c) \quad (2.13)$$

Așadar, variabila extensivă V , sau oricare altă Y , a unui sistem format din mai multe subsisteme are caracter aditiv numai dacă subsistemele au aceeași compoziție, adică fracțiile molare $x_1, x_2, \dots, x_c$ sînt aceleași în toate subsistemele.

Luînd în considerație (1.30) și (2.13) rezultă identitatea:

$$V(T, p, kn_1, kn_2, \dots, kn_c) \equiv kV(T, p, n_1, \dots, n_c) \quad (2.14)$$

Identitatea (2.14) arată că volumul unui sistem omogen, și în general oricare altă variabilă extensivă Y , este o funcție omogenă de gradul I în variabilele independente $n_1, n_2, \dots, n_c$.

Teorema generală a funcțiilor omogene de ordin m a fost dată de Euler și se enunță astfel:

Funcția $f(x, y, z, \dots)$ este o funcție omogenă de gradul m în variabilele $x, y, z, \dots$ dacă există identitatea:

$$f(kx, ky, kz, \dots) \equiv k^m f(x, y, z, \dots) \quad (2.15)$$

Derivînd (2.15) în raport cu k , se obține:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(kx, ky, kz, \dots)}{\partial(kx)} \frac{\partial(kx)}{\partial k} + \frac{\partial f(kx, ky, kz, \dots)}{\partial(ky)} \frac{\partial(ky)}{\partial k} + \frac{\partial f(kx, ky, kz, \dots)}{\partial(kz)} \frac{\partial(kz)}{\partial k} + \dots &\equiv \\ &\equiv mk^{m-1} f(x, y, z, \dots) \end{aligned} \quad (2.16)$$

sau,

$$\frac{\partial f(kx, ky, kz, \dots)}{\partial(kx)} x + \frac{\partial f(kx, ky, kz, \dots)}{\partial(ky)} y + \frac{\partial f(kx, ky, kz, \dots)}{\partial(kz)} z + \dots \equiv \equiv mk^{m-1} f(x, y, z, \dots) \quad (2.17)$$

Dacă $k=1$, din (2.17) se obține:

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \frac{\partial f}{\partial z} z + \dots \equiv mf(x, y, z, \dots) \quad (2.18)$$

În termodinamică mai frecvent se întâlnesc două cazuri:

1. Funcția omogenă este de gradul întâi, $m=1$. În acest caz, (2.15) ia forma:

$$f(kx, ky, kz, \dots) \equiv kf(x, y, z, \dots) \quad (2.19)$$

Comparând (2.14) cu (2.19) se observă că, într-adevăr, volumul V al unui sistem omogen și oricare altă variabilă extensivă Y este o funcție omogenă de gradul întâi în variabilele independente $n_1, \dots, n_c$. Dacă funcția este Y iar variabilele sînt $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_c$ atunci (2.18), pentru $m=1$, devine:

$$\sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P} \cdot n_i \equiv Y(n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (2.20)$$

Această identitate este valabilă, așa cum am spus, pentru variabile extensive.

2. Funcția omogenă este de gradul zero, $m=0$. În acest caz (2.15) devine:

$$f(kx, ky, kz, \dots) \equiv f(x, y, z, \dots) \quad (2.21)$$

Egalitatea (2.21) arată că funcția f nu mai depinde de valorile pe care le iau variabilele independente x, y, z , dacă, bineînțeles, compoziția rămîne constantă.

Această proprietate o au variabilele intensive ca: indicele de refracție, căldura specifică, volumul molar etc.

Pentru $m=0$, dacă funcția este Y , din (2.18) se obține:

$$\sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P} \cdot n_i = 0 \quad (2.22)$$

Egalitatea (2.22) are aceeași semnificație fizică ca și egalitatea (2.21) adică variabila intensivă nu depinde de cantitatea de substanță din sistem ci numai de compoziție.

Luînd în considerație (2.20), pentru volumul total al unui amestec omogen, la T și p constante, avem:

$$\sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} n_i \equiv V(T, p, n_1, \dots, n_c) \quad (2.23)$$

Derivînd (2.23) ca un produs, în raport cu n_i , rezultă:

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) n_i + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) \frac{\partial n_i}{\partial n_j} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T,p(i \neq j)} \quad (2.24)$$

sau

$$\sum_{i=1}^c \frac{\partial^2 V}{\partial n_j \partial n_i} n_i + \sum \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) \delta_{ij} \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T,p(i \neq j)}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{if } i = j \\ 0 & \text{if } i \neq j \end{cases} \Rightarrow \sum_{i=1}^c \frac{\partial^2 V}{\partial n_j \partial n_i} n_i + \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right) \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T,p,i \neq j} \quad (2.25)$$

De unde rezultă:

$$\sum_{i=1}^c \frac{\partial^2 V}{\partial n_j \partial n_i} n_i = 0 \quad (2.26)$$

2.4 Mărimi parțial molare

Dacă V_m este volumul molar al unui lichid pur atunci, la amestecarea a n moli din același lichid, volumul total V , la T și p constante, este:

$$V = nV_m(T, p) \quad (2.27)$$

În (2.27) volumul molar V_m , sau oricare altă mărime molară Y_m , pentru un sistem omogen monocomponent depinde numai de T și p și este dat de relațiile:

$$V_m = \left(\frac{V}{n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta n} \right)_{T,p} = \left(\frac{dV}{dn} \right)_{T,p} \quad (2.28)$$

Așadar, este suficient să determinăm creșterea finită ΔV la adăugarea a Δn moli de component pentru a obține V_m . Dacă se lucrează cu volume mici, se măsoară creșterea elementară dV la adăugarea a dn moli component, pentru a determina V_m . Deoarece (2.27) exprimă o liniaritate între V și n , egalitățile (2.28) sunt îndeplinite.

În cazul amestecului de gaze perfecte, unde nu există forțe de coeziune, volumul total al amestecului este dat de o ecuație de forma:

$$V = n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2} + \dots + n_i V_{mi} + \dots = \sum_i n_i V_{mi} \quad (2.29)$$

unde V_{mi} reprezintă volumul molar al componentului i pur ce contribuie cu n_i moli.

Pentru amestecuri de gaze reale, soluții lichide reale sau solide, unde există forțe puternice de interacțiune, volumul total al sistemului nu mai poate fi redat de (2.29). Volumul total al sistemului, sau oricare altă mărime extensivă, este dat de ecuația (2.23), care la T și p constante se scrie:

$$V_{T,p} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} n_i \quad (2.30)$$

Introducând notația

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} = \bar{V}_i \quad (2.31)$$

egalitatea (2.30) ia forma:

$$V_{T,p} = \sum_{i=1}^c n_i \bar{V}_i \quad (2.32)$$

În (2.31) sau (2.32) $\bar{V}_i$ reprezintă volumul parțial molar al componentului i din amestecul format din c componenți. Experimental, s-a constatat că, la T și p constante, volumul parțial molar $\bar{V}_i$, al componentului i , sau oricare altă mărime parțial molară $\bar{Y}_i$, depinde de proporția dintre componenți, exprimată prin $c-1$ fracții molare independente $x_1, x_2, \dots, x_{c-1}$ adică,

$$\bar{V}_{i,T,p} = f(x_1, x_2, \dots, x_{c-1}) \quad (2.33)$$

Volumul parțial molar, $\bar{V}_i$, reprezintă contribuția pe care o aduce un mol de component i adăugat la un volum foarte mare de soluție, astfel ca proporția dintre componenți să nu se schimbe.

Sau, volumul parțial molar $\bar{V}_i$ dat de derivata parțială (2.31):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} = \bar{V}_i$$

reprezintă variația volumului soluției, raportată la un mol de component i , atunci când se adaugă dn_i moli de component i , astfel ca proporția dintre componenții soluției să rămână constantă.

La fiecare compoziție, volumul parțial molar $\bar{V}_i$ al componentului i are altă valoare.

Dependența lui $\bar{V}_i$, sau în general $\bar{Y}_i$, de proporția dintre componenți se datorează forțelor de interacțiune dintre molecule, forțe ce depind de structura acestora. Sfera de acțiune moleculară depinde atât de natura moleculelor cât și de proporția dintre moleculele diferite ce înconjoară molecula componentului i .

În contrast cu volumul molar, V_{mi} , al componentului pur care, evident, este pozitiv, volumul parțial molar, $\bar{V}_i$, al componentului i din soluție poate fi pozitiv, negativ sau zero, după cum derivata parțială dată de (2.31) este crescătoare, descrescătoare sau nulă. Astfel, dacă se adaugă un mol de $MgSO_4$ la o soluție foarte diluată din această sare volumul total descrește și deci $\bar{V}_i < 0$. Aceste aspecte fizice sînt tratate în capitolul 8 ((v. ecuațiile (8.134) și (8.179)).

Revenind la ecuația (2.26), aceasta poate fi scrisă în termeni de volume parțial molare astfel:

$$\sum_i \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p} n_i = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial n_j} \right)_{T,p} = 0 \quad (2.34)$$

Rezultă că volumul parțial molar satisface relația (2.22) și, deci, este o funcție omogenă de gradul zero în variabilele $n_1, n_2, \dots, n_c$. Într-adevăr, în acord cu (2.21) avem:

$$\bar{V}_i(kn_1, kn_2, \dots, kn_c) = \bar{V}_i(n_1, n_2, \dots, n_c) \quad (\text{pentru toți } i) \quad (2.35)$$

Ecuția (2.35) exprimă faptul că dacă volumul sistemului crește de k ori, volumele molare parțiale rămân constante (dacă compoziția a rămas constantă).

În continuare se va dovedi că orice variabilă extensivă este funcție atât de variabilele extensive cât și intensive, în timp ce o variabilă intensivă depinde numai de variabile intensive. Într-adevăr, în acord cu (2.32) avem:

$$V = \sum n_i \bar{V}_i$$

Așadar, volumul total V depinde de variabila extensivă n_i și de variabila intensivă $\bar{V}_i$.

Dacă înmulțim (2.32) cu $1/\sum n_i$ obținem:

$$V_m = \sum x_i \bar{V}_i \quad (2.36)$$

În (2.36), V_m reprezintă volumul molar mediu, al unui mol de amestec care, desigur, este o variabilă intensivă și depinde de x_i și $\bar{V}_i$ care sînt, de asemenea, variabile intensive.

Pînă aici ne-am referit doar la volumul parțial molar $\bar{V}_i$. În general avem:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \quad (2.37)$$

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i \quad (2.38)$$

Conform cu (2.34) avem:

$$\sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_j} \right)_{T, p} = 0 \quad (2.39)$$

sau

$$\sum_{i=1}^c n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_j}{\partial n_i} \right)_{T, p} = 0 \quad (2.40)$$

Dacă sistemul este format dintr-un singur component, conform cu (2.27) rezultă:

$$Y = n Y_{m(T, p)} \quad (2.43)$$

Însă, dacă sistemul este format din mai multe faze, f , și fiecare fază are volumul V^α atunci, pentru fiecare fază, conform cu (1.30) se poate scrie:

$$V^\alpha = V^\alpha(T, p, n_1^\alpha, n_2^\alpha, \dots, n_c^\alpha) \quad (\alpha = 1, 2, \dots, f) \quad (2.44)$$

Volumul parțial molar al componentului i în faza α este:

$$\bar{V}_i^\alpha = \left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T,p} \quad (2.45)$$

În acord cu (2.32), avem:

$$V^\alpha = \sum_{i=1}^c n_i^\alpha \bar{V}_i^\alpha \quad (2.46)$$

iar volumul total al sistemului format din f faze este dat de:

$$V = \sum_{\alpha=1}^f V^\alpha \quad (2.47)$$

Toate aceste relații sînt valabile pentru oricare altă mărime extensivă, Y .

2.5 Calculul mărimilor parțial molare

În cele ce urmează se dau două metode de calcul al mărimilor parțial molare.

2.5.a Metoda intersecțiilor (interceptelor)

Pentru doi componenți, (2.39) ia forma:

$$n_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_2} \right)_{T,p} + n_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_2} \right)_{T,p} = 0 \quad (2.48)$$

Dacă se împarte (2.48) prin $\sum_{i=1}^2 n_i = n_1 + n_2$, se obține:

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial n_2} \right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial n_2} \right)_{T,p} = 0 \quad (2.49)$$

Așa cum s-a arătat, o variabilă intensivă $\bar{Y}_i$ (de exemplu $\bar{V}_i$) se poate exprima numai în funcție de variabile intensive ca T , p , x_i etc. Dacă se alege ca variabilă independentă fracția molară, x_2 , a componentului doi, atunci se poate scrie:

$$\bar{Y}_i = \bar{Y}_i(T, p, x_2) = \bar{Y}_i \left(T, p, \frac{n_2}{\sum n_i} \right) (i=1,2) \quad (2.50)$$

Cu aceste observații, ecuația (2.49) devine:

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} = 0 \quad (2.51)$$

Conform cu (2.38) s-a obținut (2.40):

$$Y = \sum n_i \bar{Y}_i = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2$$

sau, exprimat în fracții molare, această expresie ia forma:

$$Y_m = x_1 \bar{Y}_1 + x_2 \bar{Y}_2 = (1 - x_2) \bar{Y}_1 + x_2 \bar{Y}_2 \quad (2.52)$$

Derivînd (2.52) în raport cu x_2 , rezultă:

$$\left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} = -\bar{Y}_1 + \bar{Y}_2 + (1-x_2)\left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2}\right)_{T,p} \quad (2.53)$$

Cu (2.51) expresia (2.53) devine:

$$\left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} = \bar{Y}_2 - \bar{Y}_1 \quad (2.54)$$

Înmulțind (2.54) cu x_2 , avem:

$$x_2\left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} = x_2\bar{Y}_2 - x_2\bar{Y}_1 = (x_2\bar{Y}_2 + x_1\bar{Y}_1) - (x_1\bar{Y}_1 + x_2\bar{Y}_1) = Y_m - \bar{Y}_1 \quad (2.55)$$

Din (2.55) obținem:

$$Y_m = x_2\left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} + \bar{Y}_1 \quad (2.56)$$

respectiv,

$$Y_m = -(1-x_2)\left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} + \bar{Y}_2 \quad (2.57)$$

Pentru a afla mărimile parțial molare $\bar{Y}_1$ și $\bar{Y}_2$, se reprezintă grafic variația mărimii molare medii, Y_m , în funcție de fracția molară, x_2 , a componentului doi.

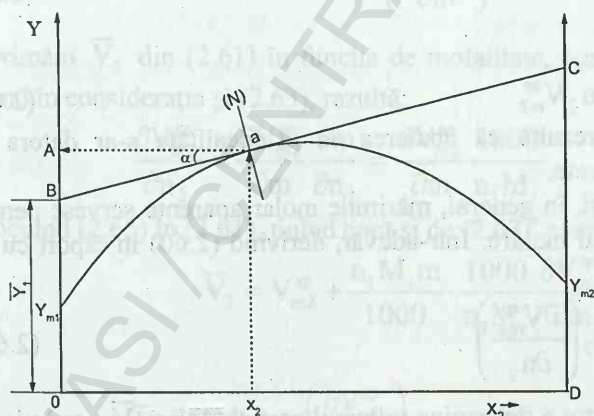


Fig. 2.3

Pentru a determina mărimile parțial molare $\bar{Y}_1$ și $\bar{Y}_2$ la o anumită compoziție, x_2 , se ridică de pe abscisă, din punctul x_2 , o verticală pînă intersectează curba $Y_m=f(x_2)$. În punctul de intersecție (a) se duce tangenta la curbă. Pentru a duce

corect tangenta, se trasează normala, N, la curbă cu ajutorul unei oglinzi.

Perpendicular pe normală, în punctul de intersecție (a), se duce tangenta ce intersectează ordonatele în punctele B și C. Din fig. 2.1 se obține:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2} \right) = \frac{AB}{x_2} \quad (2.58)$$

Înlocuind valoarea derivatei parțiale (din 2.58) în (2.56), rezultă:

$$Y_m = x_2 \frac{AB}{x_2} + \bar{Y}_1 = AB + \bar{Y}_1 = OA$$

de unde,

$$\bar{Y}_1 = OA - AB = OB$$

Pe aceeași cale se obține că $\bar{Y}_2 = DC$.

2.5.b Metoda mărimilor molar aparente

Alături de mărimile parțial molare se mai întâlnesc în termodinamica soluțiilor și mărimile molar aparente. Cel mai des întâlnit este volumul molar aparent, a cărui ecuație de definiție rezultă astfel:

O soluție binară, de volum V, conține n_1 moli solvent și n_2 moli solvit.

Volumul molar al solventului este V_{m1} . Dacă din volumul total, V, al soluției se scade volumul solventului $n_1 V_{m1}$, rezultă volumul solvitului. Volumul solvitului raportat la numărul de moli n_2 de solvit reprezintă tocmai volumul molar aparent al solvitului. Deci,

$$V_{m2}^{ap} = \frac{V - n_1 V_{m1}}{n_2} \quad (2.59)$$

sau

$$V = n_1 V_{m1} + n_2 V_{m2}^{ap} \quad (2.60)$$

Comparînd cu (2.29), rezultă că abaterea de la idealitate s-ar datora în exclusivitate substanței dizolvate.

Volumul molar aparent și, în general, mărimile molar aparente servesc pentru determinarea mărimilor parțial molare. Într-adevăr, derivînd (2.60) în raport cu n_2 se obține:

$$\bar{V}_2 = V_{m2}^{ap} + n_2 \left(\frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial n_2} \right) \quad (2.61)$$

Din (2.61) rezultă că pentru a determina volumul parțial molar, $\bar{V}_2$, trebuie să se determine volumul molar aparent V_{m2}^{ap} și variația volumului molar aparent cu compoziția. Din (2.59) avem:

$$V_{m2}^{ap} = \frac{1}{n_2} \left(\frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} - \frac{n_1 M_1}{\rho_1} \right) \quad (2.62)$$

Să exprimăm concentrația soluției în molalități, adică număr de moli la 1000g solvent. Masa solventului fiind $n_1 M_1$ iar numărul de moli de solvit n_2 , molalitatea m a soluției este:

$$m = \frac{n_2}{n_1} \frac{1000}{M_1} \quad (2.63)$$

sau

$$n_2 = \frac{n_1 M_1 m}{1000} \quad (2.63)'$$

Introducând (2.63)' în (2.62) rezultă:

$$V_{m2}^{ap} = \frac{1000}{m\rho} + \frac{M_2}{\rho} - \frac{1000}{m\rho_1}$$

și încă

$$V_{m2}^{ap} = \frac{1000}{m} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + \frac{M_2}{\rho} \quad (2.64)$$

Se poate, deci, calcula volumul molar aparent pentru orice molalitate a soluției cunoscând densitatea, ρ .

Reprezentînd grafic $V_{m2}^{ap} = f(m)$ se obține o curbă (fig.2.3). Panta tangentei la curba $V_{m2}^{ap} = f(m)$ este tocmai $\left(\frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial m} \right)$. Însă, în (2.61) apare $\left(\frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial n_2} \right)$. Să

exprimăm $\bar{V}_2$ din (2.61) în funcție de molalitate, așa cum am exprimat și V_{m2}^{ap} .

Luînd în considerație și (2.63), rezultă:

$$\frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial n_2} = \frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial n_2} = \frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial m} \frac{1000}{n_1 M_1} \quad (2.65)$$

Înlocuind (2.65) în (2.61), ținînd cont și de (2.63)' avem:

$$\bar{V}_2 = V_{m2}^{ap} + \frac{n_1 M_1 m}{1000} \cdot \frac{1000}{n_1 M_1} \frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial m}$$

sau

$$\bar{V}_2 = V_{m2}^{ap} + m \left(\frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial m} \right) \quad (2.66)$$

Odată determinat $\left(\frac{\partial V_{m2}^{ap}}{\partial m}\right)$ din panta tangentei la o anumită molalitate m , și V_{m2}^{ap} din (2.64), se calculează volumul parțial molar $\bar{V}_2$, în acord cu (2.66).

Deci, așa cum s-a menționat, determinarea volumului aparent molar servește la obținerea volumului parțial molar.

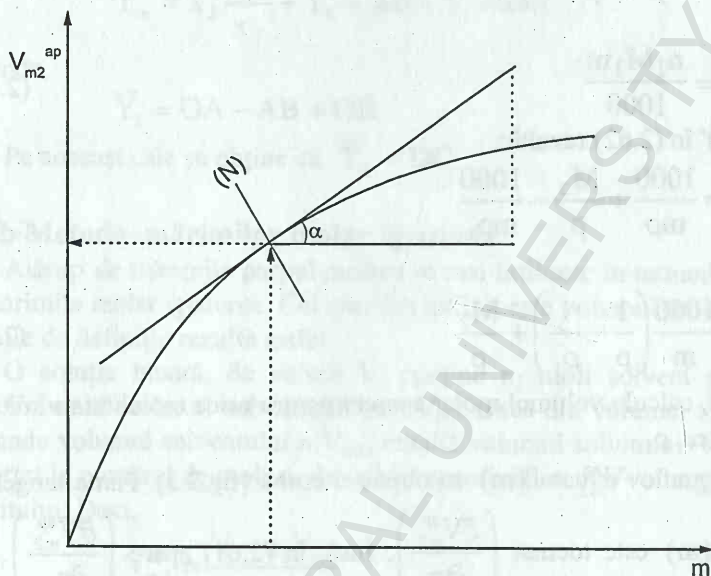


Fig. 2.4

Aplicația 2.4

Un amestec de apă și alcool etilic cu fracția molară $x_{H_2O} = 0,18$ la $T=288,15K$ are $\rho=0,846g/cm^3$. Să se determine volumul parțial molar al alcoolului etilic, $\bar{V}_{alc}$, dacă volumul parțial molar al apei la această compoziție ($x_{H_2O} = 0,18$) este $\bar{V}_{H_2O} = 15,7 cm^3/mol$. Se cunoaște $\rho_{alcool} = 0,795g/cm^3$.

Rezolvare:

Volumul molar al amestecului, în acord cu (2.36), este:

$$V_m = x_{alc} \bar{V}_{alc} + x_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} \Leftrightarrow \bar{V}_{alc} = \frac{V_m - x_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}}{x_{alc}} \quad (a)$$

cu

$$V_m = \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{x_{alc} M_{alc} + x_{H_2O} M_{H_2O}}{\rho} = 48,4 cm^3 / \text{mol amestec}$$

de unde

$$\bar{V}_{\text{alc}} = \frac{48,4 - 0,18 \cdot 15,7}{0,82} = 55,57 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

Volumul molar al alcoolului pur la $T=298,15\text{K}$ este $V_m=57,8\text{cm}^3/\text{mol}$.

Aplicația 2.5

Într-un amestec de două lichide, A și B, cu fracțiile molare x_A și x_B , volumele parțial molare sînt $\bar{V}_A$ și respectiv $\bar{V}_B$. Să se determine volumul, V , al unei mase, m , de soluție.

Rezolvare

Densitatea soluției este dată de relația, $\rho = \bar{M} / V_m$. În aceasta ecuație $\bar{M}$ reprezintă masa moleculară medie dată de (1.60):

$\bar{M} = x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B$ (g/mol) iar V_m reprezintă volumul unui mol de soluție dat de ecuația (2.36): $V_m = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B$ (cm³/mol). Volumul masei, m , de soluție este

$$V = m / \rho \text{ (g/cm}^3\text{)}.$$

Particularizați pe datele numerice de la aplicația 2.4

Aplicația 2.6

Volumul total V al unei soluții a cărei concentrație molală variază între $m = 0,15 \div 0,25$ mol/kg este dat de ecuația empirică

$$V = 1002,935 + 51,832m + 0,1394m^2 \text{ (cm}^3\text{)}$$

Să se calculeze volumul parțial molar al solvitului, $\bar{V}_2$, pentru o soluție de concentrație molală $m=0,2$.

Rezolvare: Luînd în considerație că :

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right), \text{ prin derivarea ecuației empirice avem:}$$

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = 51,832 + 2 \cdot 0,1394 \cdot m \quad (a)$$

Înlocuind $m=0,2$ în (a), obținem:

$$\bar{V}_2 = 51,88 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

Aplicația 2.7

Efectul termic, la $p=\text{const.}$, ce însoțește obținerea unui gram de soluție apă-etilenglicol s-a determinat în funcție de concentrația apei:

apă (%mol)	90	80	70	60	50	40	30	20	10
$-\Delta H$ (cal/g)	124,1	168,9	177,6	188,3	174,1	151,7	101,0	83,47	41,7

Să se determine grafic entalpiile parțial molare la amestecarea celor doi componenți, pentru soluțiile de compoziție $x_{H_2O} = 0,25$ și $x_{H_2O} = 0,7$.

Rezolvare

Metoda grafică constă, așa cum s-a arătat la partea teoretică, în reprezentarea entalpiei molare de amestecare (cal/mol) în funcție de compoziția soluției, exprimată în fracții molare (v. 2.56). În acest scop trebuie să se calculeze entalpiile molare de amestecare ΔH_m , deoarece datele experimentale sînt raportate la 1g de amestec. Pentru aceasta se calculează masele molare medii.

$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2$ cu $M_1 = 18 \text{ g/mol}$ și $M_2 = 62 \text{ g/mol}$. Cu datele de mai sus, se întocmește următorul tabel:

x_1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\bar{M}$ (g/mol)	22,4	26,8	31,2	35,6	40,0	44,4	48,8	53,2	57,6
$-\Delta H$ (cal/mol)	2780,7	4526,7	5541,7	6705	6964,5	6736	4929,3	4440,6	2402

Reprezentarea grafică este dată în fig. 2.5.

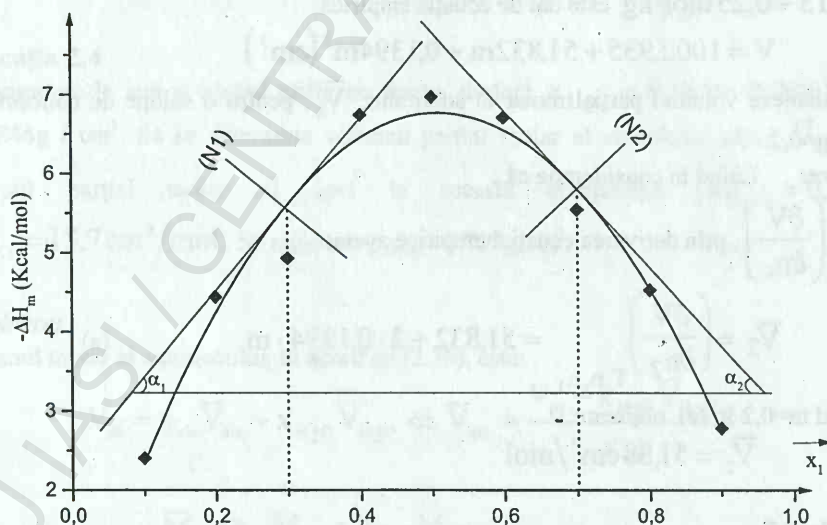


Fig. 2.5

Aplicația 2.8

Să se calculeze volumul parțial molar al NaCl, $\bar{V}_{\text{NaCl}}$, într-o soluție de molalitate $m=0,7$ moli/1 kg solvent, folosind metoda volumelor aparent molare, la $T=293\text{K}$, cunoscând masele în gram de NaCl/1000 cm^3 soluție și densitățile ρ ale acestora:

$m_{\text{NaCl}} \text{ (g/l)}$	10,0531	20,2502	41,0721	62,4780	84,4720	107,07
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	1,0053	1,0125	1,0268	1,0413	1,0559	1,0707

Densitatea apei la $T=293\text{K}$ este $\rho_1 = 0,9982 \text{ g/cm}^3$.

Rezolvare:

Volumul aparent molar al NaCl se calculează cu (2.64)

$$V_{m2}^{\text{ap}} = \frac{1000}{m} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + \frac{M_2}{\rho} \quad (2.64)$$

unde molalitatea m se calculează din:

$$m = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \frac{1000}{m_1} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \frac{1000}{1000\rho - m_{\text{NaCl}}} \left[\frac{\text{mol}}{1000\text{g solvent}} \right]$$

Înlocuind molalitățile în (2.64), obținem datele:

m	0,1700	0,3472	0,7121	1,0911	1,4863	1,8992
V_m^{ap}	16,5739	17,0262	17,7880	18,1766	18,5706	18,9196

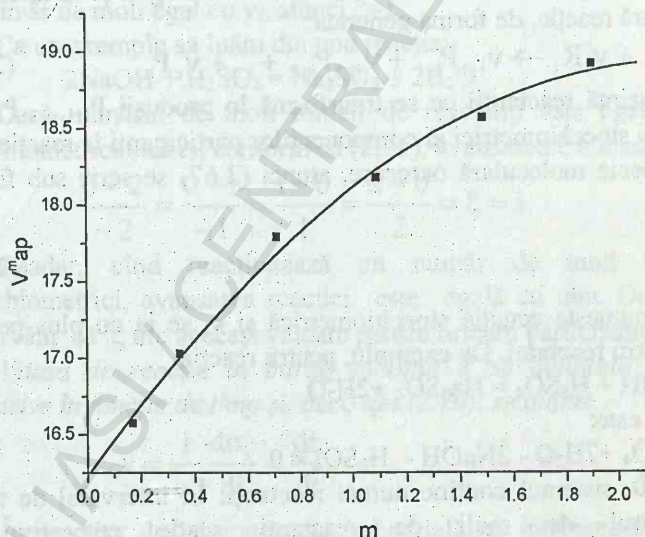


Fig. 2.6

Reprezentarea $V_{ap}^m = f(m)$ este dată în fig. 2.6. Derivata parțială, pentru diferite molalități din (2.66)

$$\bar{V}_{NaCl} = V_m^{ap} + m \left(\frac{\partial V_m^{ap}}{\partial m} \right)$$

se calculează prin derivarea grafică a curbei obținută din $V_m^{ap} = f(m)$ (fig. 2.6).

Înlocuind valorile derivatei parțiale, calculate la diferite molalități, în (2.66), se găsește volumul parțial molar, $\bar{V}_{NaCl}$. De exemplu, pentru $m = 0,7121$, volumul parțial molar al NaCl este:

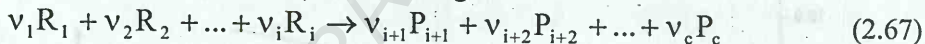
$$\bar{V}_{NaCl} = 17,788 + 0,7121 \frac{1,15}{0,74} = 18,89 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

2.6 Studiul variabilelor extensive și intensive în sisteme în care au loc reacții chimice

2.6.1 Sisteme cu o singură reacție

Până aici s-a considerat că în interiorul sistemului termodinamic închis nu au loc reacții chimice. În prezența reacțiilor chimice, concentrația componentelor variază, deși masa sistemului rămâne constantă. Odată cu variația compoziției, variază și variabilele extensive și intensive corespunzătoare.

Pentru început să considerăm că sistemul este perfect omogen și în interiorul acestuia are loc o singură reacție, de forma generală:

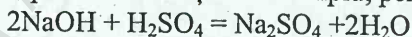


în care: $R_1, \dots, R_i$ reprezintă reactanții ce se transformă în produși $P_{i+1}, \dots, P_c$, iar $v_1, \dots, v_c$ sînt coeficienții stoechiometrici ai componentelor participanți la reacție.

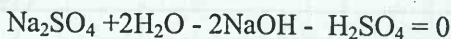
Dacă M_i este o specie moleculară oarecare, atunci (2.67) se scrie sub forma compactă:

$$\sum_{i=1}^c v_i M_i = 0 \quad (2.68)$$

Ecuatia (2.68) se numește ecuație stoechiometrică și v_i se ia cu plus pentru produși și cu minus pentru reactanți. De exemplu, pentru reacția



ecuația stoechiometrică este:



La momentul $t = 0$, sistemul conține numai reactanți. În intervalul de timp elementar dt , numărul de moli de reactanți scade respectiv cu $-dn_1, -dn_2, \dots, -dn_i$, iar creșterea corespunzătoare în produși este $+dn_{i+1}, +dn_{i+2}, \dots, +dn_c$. Între scăderea numărului de moli de reactanți, creșterea numărului de moli de produși și coeficienții stoechiometrici respectivi, există o

relație impusă de legea proporțiilor definite. Luînd în considerație această corelație, T. de Donder introduce noțiunea de *avansarea reacției* astfel:

În cursul unei reacții chimice, variațiile numărului de moli ale tuturor componentelor participanți la reacție se găsesc în același raport ca și coeficienții stoechiometrici respectivi. Deci,

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn_i}{v_i} = \frac{dn_{i+1}}{v_{i+1}} = \dots = \frac{dn_c}{v_c} = d\xi \quad (2.69)$$

În (2.69) ξ reprezintă avansarea extensivă a reacției. Pentru cazul general (2.69) se scrie:

$$\frac{dn_i}{v_i} = d\xi \quad (2.70)$$

Integrînd (2.70),

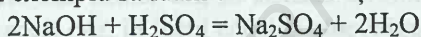
$$\frac{1}{v_i} \int_{n_{oi}}^{n_i} dn_i = \int_0^\xi d\xi$$

se obține,

$$\frac{n_i - n_{oi}}{v_i} = \xi \Leftrightarrow n_i = n_{oi} + v_i \xi \quad (2.71)$$

În (2.71), n_{oi} reprezintă numărul de moli reactant i la $t=0$, iar n_i numărul de moli de component i la timpul t (poate fi chiar la echilibru). Diferența $n_i - n_{oi}$ reprezintă numărul de moli de reactant i ce a reacționat. Evident, dacă reacționează un număr de moli egal cu v_i , atunci $\xi=1$.

Ca un exemplu să luăm din nou reacția:



Dacă numărul de moli inițiali de reactanți este egal chiar cu coeficienții stoechiometrici atunci, conform cu (2.71), avansarea ξ a reacției este:

$$\frac{0-2}{-2} = \frac{0-1}{-1} = \frac{1-0}{1} = \frac{2-0}{2} = \xi = 1$$

Așadar, cînd reacționează un număr de moli egali cu coeficienții stoechiometrici, avansarea reacției este egală cu unu. De asemenea, trebuie să observăm că ξ are aceeași valoare pentru oricare participant la reacție.

Viteza de reacție în întreg volumul V se definește ca derivata avansării extensive în funcție de timp și, deci, din (2.70), se obține:

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.72)$$

În practica de laborator sau industrială nu interesează variația numărului de moli din întreg volumul, V al sistemului. Este mult mai comod să se urmărească variația concentrației molare a participanților la reacție. În acest scop, dacă volumul sistemului este constant, se împarte (2.70) prin V și se obține:

$$\frac{1}{v_i} d\left(\frac{n_i}{V}\right) = d\left(\frac{\xi}{V}\right) \quad (2.73)$$

unde $n_i/V = c_i$, reprezintă concentrația molară a componentului i , iar $\xi/V = \hat{x}$ este avansarea intensivă a reacției și se exprimă în mol/L. Cu aceste notații, (2.73) devine:

$$\frac{dc_i}{v_i} = d\hat{x} \quad (2.74)$$

sau, după integrare, se obține o expresie asemănătoare cu (2.71):

$$\frac{c_i - c_{oi}}{v_i} = \hat{x} \Leftrightarrow c_i = c_{oi} + v_i \hat{x} \quad (2.75)$$

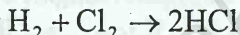
Din (2.74), prin împărțire la dt , se obține viteza de reacție pe unitatea de volum:

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{d\hat{x}}{dt} \quad (2.76)$$

de unde

$$\frac{dc_i}{dt} = v_i v \quad (2.77)$$

Exemplu:



Conform cu (2.76) viteza de reacție este:

$$v = \frac{1}{-1} \frac{dc_{H_2}}{dt} = \frac{1}{-1} \frac{dc_{Cl_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{HCl}}{dt} = \frac{d\hat{x}}{dt}$$

Variația concentrației fiecărui component participant la reacție este dată de (2.77). Deci,

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = -v; \frac{dc_{Cl_2}}{dt} = -v; \frac{dc_{HCl}}{dt} = 2v$$

În cazul reacțiilor chimice interesează și variația entalpiei sistemului reactant, a energiei interne, entropiei, energiei Gibbs etc., în funcție de avansarea reacției.

Variația elementară a funcției de stare Y (a uneia de mai sus, care este și o variabilă extensivă) la T și p constante este dată, conform cu (2.6) de diferențiala totală:

$$dY_{T,p} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,\dots} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1,n_3,\dots} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_c}\right)_{T,p,n_1,\dots} dn_c$$

sau

$$dY_{T,p} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} dn_i \quad (2.78)$$

În (2.78) derivatele parțiale reprezintă tocmai entalpiile parțial molare, energiile interne parțial molare etc., ale fiecărui component participant la reacție.

Introducând expresia avansării dată de (2.70) în (2.78) se obține:

$$dY_{T,p} = \sum_{i=1}^c v_i \bar{Y}_i d\xi \quad (2.79)$$

și încă

$$\frac{dY_{T,p}}{d\xi} = \sum_{i=1}^c v_i \bar{Y}_i \quad (2.80)$$

Derivata variabilei extensive Y în raport cu avansarea ξ reprezintă variația diferențială a mărimii respective, când mărimile parțial molare $\bar{Y}_i$ variază cu compoziția, sau reprezintă o variație integrală, atunci când mărimea parțial molară, $\bar{Y}_i$, nu mai variază cu compoziția. Se va discuta semnificația fizică a acestei

derivate, $\left(\frac{dY}{d\xi} \right)_{T,p}$, în funcție de natura fizică a variabilei extensive, în capitolele următoare.

2.6.2 Sisteme cu reacții simultane

De cele mai multe ori, în sisteme chimice, se desfășoară simultan mai multe reacții. În acest caz, în locul ecuației stoichiometrice (2.68), putem scrie ecuația

$$\sum v_{pi} M_i = 0 \quad \begin{pmatrix} i = \overline{1, c} \\ \rho = \overline{1, r} \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

În (2.81), v_{pi} reprezintă coeficientul stoichiometric al speciei i ce ia parte la reacția ρ și, evident, se ia cu plus pentru produși și cu minus pentru reactanți. Explicit (2.81) se scrie:

$$\begin{aligned} v_{11}M_1 + v_{12}M_2 + \dots + v_{1i}M_i + \dots + v_{1c}M_c &= 0 \quad (\rho = 1) \\ v_{21}M_1 + v_{22}M_2 + \dots + v_{2i}M_i + \dots + v_{2c}M_c &= 0 \quad (\rho = 2) \\ \vdots & \\ v_{r1}M_1 + v_{r2}M_2 + \dots + v_{ri}M_i + \dots + v_{rc}M_c &= 0 \quad (\rho = r) \end{aligned} \quad (2.82)$$

Luând în considerație expresia avansării intensive, $\hat{x}$, dată de (2.74), pentru reacția ρ la care iau parte c componenți, avem:

$$\frac{d_p c_i}{v_{pi}} = d\hat{x}_p \quad (i=1,c) \quad (2.83)$$

În acord cu (2.76), viteza intensivă a reacției p este:

$$v_p = \frac{1}{v_{pi}} \frac{d_p c_i}{dt} = \frac{d\hat{x}_p}{dt} \quad (2.84)$$

Din (2.64) se obține variația concentrației componentului i :

$$\frac{d_p c_i}{dt} = v_{pi} v_p = v_{pi} \frac{d\hat{x}_p}{dt} \quad (2.85)$$

Viteza globală de dispariție a componentului i în cele r reacții este data de:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_p \frac{d_p c_i}{dt} = \sum_p v_{pi} v_p = \sum_p v_{pi} \frac{d\hat{x}_p}{dt} \quad (2.86)$$

sau, matricial

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \vdots \\ \dot{c}_i \\ \vdots \\ \dot{c}_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_{11} & \dots & v_{r1} \\ \vdots & & \vdots \\ v_{1c} & \dots & v_{rc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ \vdots \\ v_i \\ \vdots \\ v_r \end{pmatrix} \quad (2.86)'$$

Ecuatia ce redă dependența vitezei de reacție de concentrația reactanților ce formează amestecul reacțional se numește ecuație cinetică a reacției.

Pentru o reacție de forma (2.67), ecuația cinetică este:

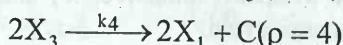
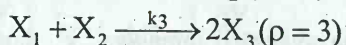
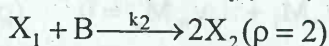
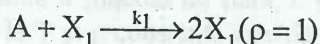
$$v = k \Pi (c_{R_i})^{\alpha_i} \quad (2.87)$$

În (2.87), c_{R_i} reprezintă concentrațiile molare (mol/L) ale reactanților, iar α_i este ordinul parțial de reacție în raport cu reactantul R_i . În cazul reacțiilor ce se desfășoară într-o singură etapă elementară, ordinul parțial, α_i , este egal chiar cu coeficientul stoechiometric, v_i , al reactantului, $\alpha_i = v_i$. În acest caz (2.87) devine:

$$v = k \Pi (c_{R_i})^{v_i} \quad (2.88)$$

Aplicația 2.9

Se dă setul de reacții chimice:



Dacă variabilele intermediare sînt X_1 , X_2 și X_3 , să se scrie ecuațiile diferențiale pentru aceste specii.

Rezolvare

Conform cu (2.81) sau (2.82), ecuațiile stoechiometrice sînt:

$$X_1 - A = 0$$

$$2X_2 - X_1 - B = 0$$

$$2X_3 - X_1 - X_2 = 0$$

$$2X_1 + C - 2X_3 = 0$$

Concentrațiile speciilor A, B și C sînt menținute constante. Variabilele sînt X_1 , X_2 și X_3 .

În acord cu (2.84) și (2.88), pentru X_1 avem:

$$\frac{1}{1} \frac{d_1 c_{X_1}}{dt} = v_1 = k_1 c_A c_{X_1} \Rightarrow \frac{d_1 c_{X_1}}{dt} = v_1 = k_1 c_A c_{X_1}$$

$$-\frac{1}{1} \frac{d_2 c_{X_1}}{dt} = v_2 = k_2 c_{X_1} c_B \Rightarrow \frac{d_2 c_{X_1}}{dt} = -v_2 = -k_2 c_{X_1} c_B$$

$$-\frac{1}{1} \frac{d_3 c_{X_1}}{dt} = v_3 = k_3 c_{X_1} c_{X_2} \Rightarrow \frac{d_3 c_{X_1}}{dt} = -v_3 = -k_3 c_{X_1} c_{X_2}$$

$$\frac{1}{2} \frac{d_4 c_{X_1}}{dt} = v_4 = k_4 c_{X_3}^2 \Rightarrow \frac{d_4 c_{X_1}}{dt} = 2v_4 = 2k_4 c_{X_3}^2$$

Conform cu (2.86), variația totală a concentrației speciei X_1 , respectiv a celorlalte specii, X_2 și X_3 sînt:

$$\frac{dc_{X_1}}{dt} = \sum_{p=1}^4 \frac{d_p c_{X_1}}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 + 2v_4 = k_1 c_A c_{X_1} - k_2 c_{X_1} c_B - k_3 c_{X_1} c_{X_2} + 2k_4 c_{X_3}^2$$

$$\frac{dc_{X_2}}{dt} = 2v_2 - v_3 = 2k_2 c_{X_1} c_B - k_3 c_{X_1} c_{X_2}$$

$$\frac{dc_{X_3}}{dt} = 2v_3 - 2v_4 = 2k_3 c_{X_1} c_{X_2} - 2k_4 c_{X_3}^2$$

2.6.3 Reacții chimice în sisteme deschise

În industrie multe reacții se realizează în sisteme deschise, adică în reactoare alimentate continuu, cu agitare perfectă, prevăzute cu tub de preaplin astfel că volumul de reacție și timpul de staționare sînt constante (fig. 2.5). Tehnica este cunoscută sub numele de CSTR (Continuous Flow Stirred Tank Reactor).

La intrarea în reactor concentrația reactanților este c_{0i} , iar la ieșire este c_i , restul $c_{0i} - c_i$ a reacționat. Debitul de alimentare, $J[L/s]$, este egal cu cel de ieșire (fig. 2.5). Variația concentrației reactantului R_i este:

$$\frac{dc_i}{dt} = \left(\frac{dc_i}{dt} \right)_{RC} + \left(\frac{dc_i}{dt} \right)_{SE} \quad (2.89)$$

Primul termen din (2.89) redă variația concentrației reactantului R_i datorită reacțiilor chimice (RC) și are expresia (2.86). Cel de-al doilea termen din (2.89) exprimă variația concentrației aceluiași reactant, datorită schimbului cu exteriorul (SE). Ne vom ocupa de expresia termenului al doilea. Volumul de reacție, V , și debitul, J , sînt constante și, mai mult, cunoscute. Cu aceste precizări, avem:

$$\left[\frac{d(Vc_i)}{dt} \right]_{SE} = Jc_{oi} - Jc_i = J(c_{oi} - c_i)_{SE} \quad (2.90)$$

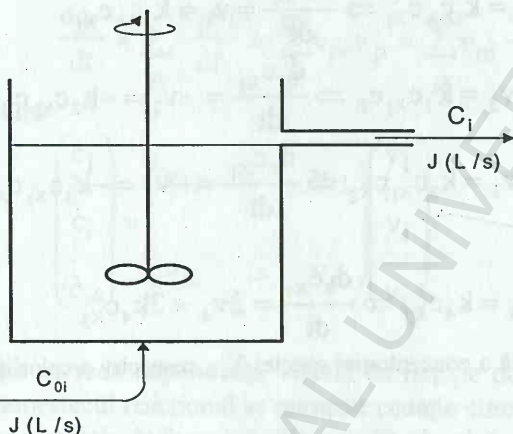


Fig. 2.7

Produsul Vc_i reprezintă numărul total de moli de component i ce se află în reactor la orice moment dat t .

Ținînd cont de (2.86), (2.90) și că $V = \text{const.}$, din (2.89) se obține:

$$V \left(\frac{dc_i}{dt} \right) = \left[V \sum_p v_{pi} v_p \right]_{RC} + J(c_{oi} - c_i)_{SE} \quad (2.91)$$

Prin împărțire cu V se obține expresia explicită a variației totale a concentrației componentului i :

$$\frac{dc_i}{dt} = \left(\sum_p v_{pi} v_p \right) + \frac{J}{V} (c_{oi} - c_i) \quad (2.92)$$

Raportul dintre volumul reactorului V și debitul de alimentare, J , reprezintă timpul de staționare, τ , în reactor, a participanților la reacție exprimat în secunde:

$$\tau = \frac{V}{J} [s] \quad (2.93)$$

Cu această notație avem:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_p v_{pi} v_p + \frac{c_{oi}}{\tau} - \frac{c_i}{\tau} \quad (2.94)$$

Această ecuație se aplică la studiul stabilității stărilor staționare ale sistemului de ecuații diferențiale și la realizarea bilanțului de masă într-un reactor deschis.

3

PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII (PRINCIPIUL TEMPERATURII ABSOLUTE)

Noțiunea de temperatură absolută a fost introdusă prin intermediul:

- a) termodinamicii
- b) teoriei cinetico-moleculare

Riguros, termodinamic, noțiunea de temperatură absolută a unui sistem macroscopic poate fi introdusă după ce s-a studiat entropia și legea distribuției particulelor după energii la starea de echilibru termodinamic. Însă, existența temperaturii absolute, ca o variabilă intensivă, este postulată de principiul zero al termodinamicii. Deci, din punct de vedere didactic trebuie să începem cu principiul zero, deși acesta ar trebui studiat după principiul al doilea al termodinamicii.

Pentru a ocoli acest neajuns, noi vom introduce noțiunea de temperatură cu ajutorul teoriei cinetico-moleculare, după care se va enunța principiul zero.

3.1 Temperatura absolută

Să considerăm două gaze diferite, cu o comportare perfectă, introduse în două compartimente, separate printr-un piston mobil (fig.3.1).

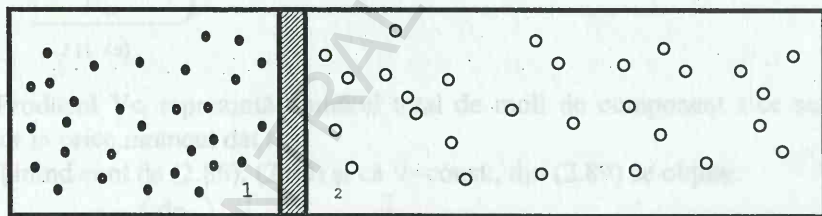


Fig. 3.1

În fiecare compartiment se găsește un număr de molecule egal cu numărul lui Avogadro, N_A . În compartimentul 1, moleculele de masă, m_1 , au viteza pătratică medie $\overline{v_1^2}$ iar în compartimentul 2 moleculele de masă, m_2 , au viteza pătratică medie $\overline{v_2^2}$.

Să presupunem că, inițial, presiunea din compartimentul 1 este mai mare decât presiunea din compartimentul 2. În acest caz, moleculele din compartimentul 1, datorită ciocnirilor (interacțiunii cu pistonul), vor deplasa pistonul spre dreapta, măbind presiunea în compartimentul 2. Treptat, se va instala starea de echilibru termodinamic, când presiunile din cele două compartimente devin egale, iar pistonul va oscila cu o amplitudine infinit mică de-o parte și de alta a unei poziții

de echilibru. Este evident că, datorită interacțiunilor moleculare, starea finală de echilibru se caracterizează și prin aceeași temperatură în cele două compartimente.

Mai mult, la echilibrul termodinamic, volumele V_1 și V_2 ale celor două compartimente rămân constante. În acest caz, conform teoriei cinetico-moleculare, pentru gazele perfecte din cele două compartimente, putem scrie:

$$pV_1 = \frac{2}{3} N_A \frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = RT \quad (3.1)$$

respectiv

$$pV_2 = \frac{2}{3} N_A \frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2} = RT \quad (3.2)$$

Ecuatiile (3.1) și (3.2) ne arată că temperatura absolută a unui sistem macroscopic este o măsură a energiei cinetice medii a moleculelor. În plus, tot conform teoriei cinetico-moleculare, energia cinetică a moleculelor reprezintă chiar energia termică a sistemului la echilibru termodinamic.

Deci, teoria cinetico-moleculară dă o interpretare riguroasă noțiunii de temperatură absolută.

În cele ce urmează, să vedem care sînt condițiile cinetico-moleculare de realizare a stării de echilibru termic.

Condiția 1

Dacă notăm cu n_1 și n_2 numărul de molecule din unitatea de volum din cele două compartimente, avem:

$$N_A = n_1 V_1 = n_2 V_2 \quad (3.3)$$

Cu egalitatea (3.3), din ecuațiile (3.1) și (3.2), valabile la starea de echilibru, obținem:

$$n_1 \frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = n_2 \frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2} \quad (3.4)$$

Egalitatea (3.4) constituie o condiție de realizare a echilibrului termic între cele două compartimente. Deci, la echilibrul termic, produsele dintre numerele de molecule din unitatea de volum și energiile cinetice medii ale moleculelor pentru cele două compartimente trebuie să fie egale.

Condiția 2

Din (3.1) și (3.2) mai obținem că:

$$\frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.5)$$

respectiv

$$\frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.6)$$

unde $k_B = R/N_A$ reprezintă constanta lui Boltzmann și are valoarea $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

Luînd în considerație (3.5) și (3.6), rezultă:

$$\frac{m_1 v_1^2}{2} = \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad (3.7)$$

Egalitatea (3.7) reprezintă o altă condiție de realizare a echilibrului termic între cele două compartimente.

De menționat că atît prima condiție, dată de (3.4), cît și a doua, dată de (3.7), sînt valabile nu numai pentru două gaze diferite separate printr-un perete, ci și pentru cazul în care aceste două gaze sînt amestecate. În plus, să observăm că cele două condiții se realizează simultan la echilibrul termic, deci ele se implică una pe alta.

Condiția a doua, dată de (3.7), arată că, la echilibrul termic, energiile cinetice medii ale celor două tipuri de particule (atomi sau molecule) sînt egale. Rezultă că atomii mai grei au viteza pătratică medie mai mică, iar cei mai ușori au viteza pătratică medie mai mare.

După ce s-a găsit corelația dintre energia cinetică medie și temperatura absolută (v.(3.5) sau (3.6)), putem trece la enunțul principiului zero al termodinamicii. În acest scop, luînd în considerație expresiile (3.5) și (3.6), valabile pentru două sisteme în echilibru termic și notînd

$$\beta = (k_B T)^{-1} \quad (3.8)$$

avem:

1) Dacă două sisteme separate, fiecare găsindu-se la starea de echilibru termodinamic, sînt caracterizate prin aceeași valoare a parametrului β , atunci echilibrul se va păstra și nu va avea loc nici un transfer de căldură cînd sistemele sînt puse în contact termic.

2) Dacă sistemele separate, fiecare la starea de echilibru termodinamic, sînt caracterizate prin valori diferite ale parametrului β , atunci echilibrul nu se va păstra și se va realiza un transfer de căldură de la cel cu temperatura mai mare către cel cu temperatura mai mică, cînd sistemele sînt puse în contact termic. Deci temperatura este proprietatea care indică sensul de transfer al energiei sub formă de căldură.

Dacă considerăm trei sisteme separate, A, B și C, fiecare la starea de echilibru termodinamic, cu $\beta_A = \beta_C$ și $\beta_B = \beta_C$ atunci și $\beta_A = \beta_B$. Pe baza acestor egalități, principiul zero al termodinamicii se enunță astfel:

Dacă două sisteme sînt în echilibru termic cu al treilea, atunci toate cele trei sisteme sînt în echilibru termic între ele.

Principiul zero se mai numește și *principiul tranzitivității echilibrului termic*.

3.2 Scala temperaturii absolute

Pe baza enunțului principiului zero al termodinamicii, s-a introdus scala temperaturii absolute și măsurarea acestora cu ajutorul termometrelor. Determinând temperatura în aceeași scală, putem ști dacă două sisteme puse în contact termic schimbă sau nu căldură.

Ca termometru poate fi utilizat orice sistem macroscopic, M , care îndeplinește următoarele proprietăți:

a) Dintre parametrii macroscopici ce caracterizează starea de echilibru a sistemului M , se alege unul, pe care-l vom nota cu θ , care variază apreciabil când sistemul M cedează sau absoarbe căldură. Parametrul θ se numește parametrul termometric al lui M .

Parametrul termometric θ poate fi: lungimea unei coloane de lichid, presiunea unui gaz cu o comportare perfectă, rezistența electrică etc.

De menționat că toți ceilalți parametri macroscopici ai sistemului M , care determină starea de echilibru, sînt menținuți constanți.

b) Dimensiunea sistemului M , care joacă rolul de termometru, trebuie să fie cu mult mai mică decît a sistemului la care vrem să determinăm temperatura. Acest deziderat este absolut necesar pentru a realiza un schimb termic cît mai mic între cele două sisteme (termometru și sistemul căruia dorim să-i determinăm temperatura). Astfel, se reduce la minimum perturbația sistemului supus testării.

Să presupunem că avem două sisteme A și B cu $\beta_A = \beta_B$, și dorim să le determinăm temperatura cu un termometru M . Parametrul termometric θ al termometrului M poate fi lungimea unei coloane de mercur dintr-un tub de sticlă.

Deoarece, $\beta_A = \beta_B$ rezultă că, după ce s-a stabilit echilibrul termic dintre sistemul A și termometrul M , și apoi dintre sistemul B și același termometru M , lungimea coloanei de mercur pentru cele două sisteme are aceeași valoare.

Acum să considerăm un sistem A căruia vrem să-i determinăm temperatura utilizînd două termometre care au același parametru termometric θ , și anume lungimea unei coloane de lichid. Însă, pentru termometrul 1, parametrul termometric θ este lungimea unei coloane de mercur, iar pentru termometrul 2, θ este lungimea unei coloane de alcool. Dacă se determină temperatura sistemului A cu cele două termometre, se va observa că valorile temperaturilor sînt diferite. Este ca și cum energia cinetică medie a sistemului A nu ar fi aceeași pentru cele două termometre. De aici rezultă că temperatura atribuită unui sistem depinde puternic de proprietățile sistemului M folosit ca termometru.

Pentru a obține aceeași valoare a temperaturii unui sistem folosind termometre diferite, chiar cu parametrii termometrici θ diferiți, la etalonarea termometrelor se utilizează relația dintre parametrul fundamental β și parametrul termometric θ , adică $\beta = f(\theta)$. Evident, funcția f trebuie să fie bijectivă. Într-adevăr, să considerăm un termometru M pentru care se cunoaște dependența liniară $\beta_M = f(\theta)$.

Dacă acest termometru este pus în contact termic cu un sistem oarecare A , atunci la echilibru avem $\beta_M = \beta_A$. În acest caz, temperatura T definită de (3.8)

reprezintă o măsură a energiei cinetice medii, exprimate în unități ale constantei lui Boltzmann, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. (v. și (3.5) sau (3.6)).

Dacă se ia un alt termometru M' , pentru care, de asemenea, se cunoaște dependența $\beta'_{M'} = f(\theta')$ și se pune în contact termic cu același sistem A (în aceleași condiții), atunci, la echilibru, avem $\beta_{M'} = \beta_A$, de unde rezultă că $\beta_M = \beta_{M'}$ și deci, în virtutea aceleiași relații (3.8), rezultă că temperaturile indicate de cele două termometre M și M' au aceleași valori. De aici rezultă concluzia următoare:

Dacă se folosește parametrul β ca parametru termometric al unui termometru, atunci oricare termometru va indica aceeași temperatură pentru același sistem. Acesta este motivul pentru care s-a dat numele de temperatură absolută parametrului

$$T = (k_B \beta)^{-1} \quad (3.9)$$

Cînd se va studia interpretarea statistică a entropiei și distribuția energiei particulelor, vom înțelege și mai profund semnificația fizică a temperaturii.

Aplicația 3.1

Un termometru cu mercur, greșit etalonat, introdus într-un amestec de gheață și apă la $p_0 = 1 \text{ atm}$, indică -5°C , iar în vaporii apei care fierbe, la $p_0 = 1 \text{ atm}$, indică 103°C . Care este temperatura reală cînd acesta indică $t = 27,5^\circ \text{C}$? La ce temperatură t' indicația coincide cu cea a unui termometru corect etalonat?

Rezolvare

Notăm cu x lungimea corespunzătoare unui grad de pe termometrul greșit etalonat și cu y lungimea de pe un termometru corect etalonat. În acest caz, avem: $x / y = 100 / 108$. Din egalitatea lungimilor coloanelor de mercur din cele două termometre la t și t' , rezultă:

$$t = 32,5 \frac{x}{y}; \quad t = 30^\circ \text{C}; \quad t' = 5 / \left(\frac{y}{x} - 1 \right) \Rightarrow t' = 62,5^\circ \text{C}.$$

PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII (PRINCIPIUL CONSERVĂRII ENERGIEI)

4.1 Energia, lucrul de proces și căldura

Principiul I al termodinamicii proclamă existența energiei unui sistem ca o proprietate termodinamică intrinsecă a acestuia.

Energia unui sistem, lucrul de proces și căldura constituie concepte fundamentale care au stat la baza elaborării ecuațiilor ce definesc principiul întâi al termodinamicii fenomenologice.

Pentru a corela aceste trei noțiuni fundamentale, vom considera un sistem închis. Sistemul este separat de mediul înconjurător printr-o suprafață de separație, numită și frontiera sistemului. Sistemul poate realiza schimb de energie cu mediul exterior, prin frontieră, sub formă de lucru de proces, sub formă de căldură și sub formă de energie radiantă. Totul depinde de natura interacțiunilor dintre sistem și mediu. Ne vom ocupa numai de primele două situații.

4.1.1 Modificarea energiei sistemului prin schimb de lucru mecanic

Pentru ca un sistem termodinamic să realizeze schimb de energie sub formă de lucru mecanic, trebuie ca frontiera sistemului, sau cel puțin o porțiune din aceasta, să sufere o deplasare (o deformare) sub acțiunea unei forțe ce acționează asupra acesteia. Ca sistem de studiu, în interacțiune cu mediul, noi vom considera un cilindru cu pereții rigizi prevăzut cu un piston etanș, fără greutate, ce se poate deplasa fără frecare sub acțiunea unei forțe (fig. 4.1). În interiorul cilindrului se găsește un gaz perfect la presiunea, p_{sist} .

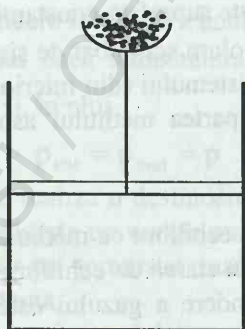


Fig. 4.1

Dacă F este forța ce acționează pe suprafața pistonului și dl este deplasarea elementară (infinitesimală) a pistonului, atunci energia schimbată de sistem cu mediul, sub formă de lucru, este:

$$\delta W = Fdl \quad (4.1)$$

În acord cu (4.1), pentru ca un sistem să realizeze schimb de energie cu mediul, sub formă de lucru mecanic, trebuie să existe simultan doi factori și anume:

- un factor de intensitate, care este forța, F , ce acționează pe frontiera sistemului și
- un factor de capacitate, dl , ce reprezintă deplasarea porțiunii mobile, în cazul sistemului nostru, pistonul. Simpla prezență a forței pe frontiera sistemului, fără deplasarea sau deformarea acesteia, nu duce la un schimb de energie sub formă de lucru. De exemplu, dacă se aplică o forță pe suprafața exterioară sau interioară a cilindrului, fără a deforma această suprafață, sistemul nu a primit, respectiv nu a cedat lucru. În schimb, dacă forța acționează asupra pistonului, ce are posibilitatea de a se deplasa contra unei alte forțe, atunci sistemul realizează un schimb de energie sub formă de lucru.

De asemenea, dacă deplasarea, dl , se realizează fără ca o forță să se opună deplasării, iarăși sistemul nu realizează nici un transfer de lucru cu mediul. Cu cât forța care se opune deplasării pistonului este mai mare cu atât energia schimbată de sistem cu mediul este mai mare. Energia schimbată de sistem cu mediul, sub formă de lucru, este maximă dacă cele două forțe, forța ce acționează din partea sistemului asupra mediului și forța ce acționează din partea mediului asupra sistemului, sînt aproximativ egale, adică

$$F_{\text{sist}} = F_{\text{med}} \pm dF$$

La limită, cînd $dF=0$, avem

$$F_{\text{sist}} = F_{\text{med}} = F \quad (4.2)$$

iar lucrul realizat de sistem este maxim,

$$\delta W_{\text{max}} = F \cdot dl \quad (4.3)$$

Luînd în considerație că $p = F/S$ (S este suprafața constantă a pistonului), în acord cu (4.2) și (4.3), rezultă că lucrul de volum schimbat de sistem cu mediul (cedat sau primit) este maxim dacă presiunea sistemului (din interiorul cilindrului) este egală cu presiunea ce se exercită din partea mediului asupra pistonului (sistemului), adică

$$p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p \quad (4.4)$$

Conform cu (4.4), sistemul se găsește în echilibru cu mediul. Vom vedea la principiul al II-lea al termodinamicii că numai la starea de echilibru procesele sînt reversibile. În cazul nostru, procesul de destindere a gazului este reversibil cu procesul de comprimare dacă se realizează mereu egalitatea (4.4).

Înlocuind în (4.3) expresia $F = pS$, se obține ecuația lucrului de volum maxim schimbat de sistem cu mediul:

$$\delta W_{\max} = \delta W_{\text{rev}} = p S dl = |pdV| \quad (4.5)$$

Conform cu (4.5), numai în condiții reversibile ($p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p$), lucrul schimbat de sistem cu mediul este maxim.

Este evident că sistemul (gazul sub presiune) a executat un lucru mecanic datorită energiei potențiale pe care o avea. Într-adevăr, în cazul nostru, energia potențială a sistemului se definește ca fiind egală cu lucrul mecanic efectuat de forțele sistemului ($F = p \cdot S$), atunci când deplasează pistonul dintr-un punct de energie potențială mai mare într-un punct de energie potențială mai mică.

Rămâne de stabilit semnul membrului drept din (4.5). În termodinamică, prin convenție, s-a convenit să se noteze cu minus (-) energia cedată de sistem mediului sub formă de lucru și căldură. Dacă sistemul primește energie sub formă de lucru sau căldură atunci energia acestuia crește și se notează cu plus (+).

Dacă are loc o destindere, $V_f > V_i$ și deci $dV > 0$. În acest caz, sistemul execută un lucru de volum contra presiunii exterioare (a mediului) și $\delta W < 0$, iar (4.5) ia forma:

$$\delta W_{\text{rev}} = -pdV \quad (4.6)$$

Dacă asupra sistemului se execută un lucru, $\delta W > 0$ dar, în acest caz, $V_f < V_i$ și deci $dV < 0$.

În consecință,

$$\delta W_{\text{rev}} = -pdV \quad (4.6)$$

Pentru o variație finită, (4.6) devine:

$$W_{\text{rev}} = -\int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (4.7)$$

În continuare vom arăta succint în ce condiții presiunea sistemului, p_{sist} , rămâne mereu egală cu presiunea exterioară (a mediului), p_{med} , astfel ca, într-o destindere sau comprimare, să se obțină un lucru maxim schimbat de sistem cu mediul.

a) Destinderea izoterm - reversibilă

O destindere izotermă a unui gaz este reversibilă cu comprimarea izotermă a acestuia numai dacă temperatura sistemului, T_{sist} este egală cu temperatura mediului, T_{med} și, în plus,

$$p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p$$

Pentru a realiza o destindere izotermă se consideră că deasupra pistonului din fig. 4.1 se găsește un număr mare de greutateți, de valori infinit mici. Cilindrul este imersat într-un termostat mare, care are rolul de a menține temperatura sistemului constantă.

Presiunea sistemului (a gazului din cilindru) este egală cu presiunea exercitată de greutatețile de deasupra pistonului ($p_{\text{sist}}^{(1)} = p_{\text{med}}^{(1)} = p_i$, p_i fiind presiunea inițială). Dacă se ia o greutate de valoare infinit mică, presiunea

exterioară (a mediului) a scăzut cu dp , iar volumul sistemului a crescut cu dV .

Datorită acestei destinderi sistemul are acum presiunea $p_{\text{sist}}^{(2)} = p_{\text{med}}^{(2)} = p_{(2)}$.

Îndepărtînd, rînd pe rînd, cîte o greutate infinit mică, presiunea finală după a n -a operație a scăzut, devenind $p_{\text{sist}}^{(n)} = p_{\text{med}}^{(n)} = p_f$, iar volumul a crescut corespunzător. Datorită destinderii, deși foarte lente, gazul din cilindru s-ar răci dacă nu s-ar realiza un transfer de căldură de la termostat către sistem. În felul acesta, mereu $T_{\text{sist}} = T_{\text{med}}$.

De observat că, după fiecare îndepărtare a greutăților infinit mici, în sistem se restabilește starea de echilibru.

Dacă gazul este ideal, așa cum știm, în reprezentarea $p = f(V)_T$ se obține o hiperbolă echilateră (izotermă). Aria V_iABV_f reprezintă tocmai lucrul de volum maxim executat de sistem în condiții izoterm-reversibile (fig. 4.2).

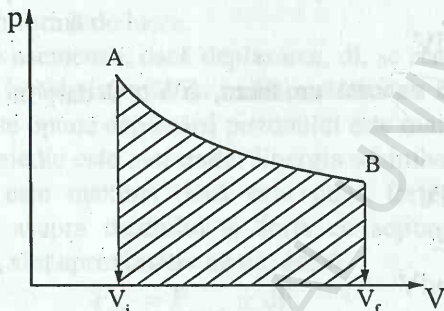


Fig. 4.2

Dacă în (4.7) se ia $p = nRT/V$ și se integrează, se obține:

$$W_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = +nRT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (4.8)$$

Deci, într-o transformare izoterm - reversibilă variază atît volumul cît și presiunea, astfel încît mereu $p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p$, iar lucrul schimbat de sistem cu mediul are valoarea maximă.

b) Destinderea unui gaz împotriva presiunii externe constante(destinderea izobară)

Dacă presiunea externă (a mediului) este constantă, de exemplu presiunea atmosferică, atunci lucrul executat de sistem împotriva presiunii exterioare este:

$$W = -p_{\text{med}}(V_f - V_i) \quad (4.9)$$

Evident, în cazul destinderii $p_{\text{sist}} > p_{\text{med}}$.

Cu cât presiunea p_{med} este mai mică în raport cu presiunea sistemului p_{sist} , cu atât lucrul de volum executat de sistem împotriva presiunii exterioare este mai mic (fig. 4.3). Deoarece $p_{med}^{(1)} > p_{med}^{(2)}$, lucrul $W_{(AV_i V_f B)} > \text{lucrul } W_{(CV_i V_f D)}$.

Dacă $p_{med} = 0$, rezultă că lucrul realizat de sistem este zero. De exemplu, destinderea unui gaz în vid nu realizează nici un lucru. Deoarece, $p_{sist} \neq p_{med}$, destinderea este ireversibilă cu comprimarea.

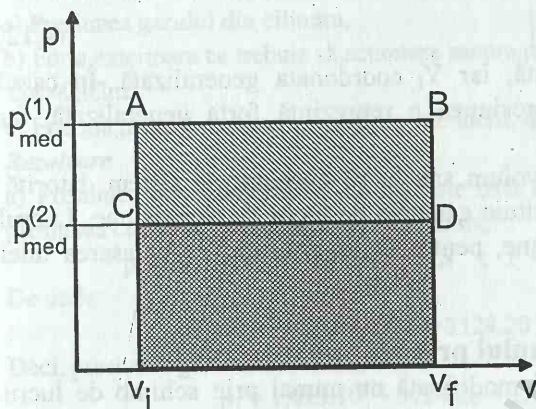


Fig. 4.3

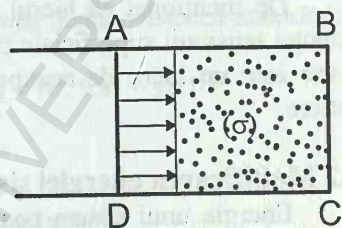


Fig. 4.4

În concluzie, lucrul de volum schimbat de sistem (primit sau cedat) este maxim numai dacă $p_{sist} = p_{med}$ și în condiții izoterme. Numai în acest caz procesele sînt reversibile.

Lucrul de volum nu este singurul lucru pe care-l poate executa sau primi un sistem. Alte sisteme pot executa un lucru mecanic datorită existenței tensiunii superficiale de la interfața lichid - gaz. Lucrul elementar, ce însoțește variația suprafeței libere lichid-gaz, datorită tensiunii superficiale, este:

$$\delta W_{rev} = |\sigma ds_{12}| \quad (4.10)$$

În (4.10), σ reprezintă tensiunea superficială, adică lucrul raportat la unitatea de suprafață (J/m^2), iar ds_{12} este variația suprafeței libere de lichid.

Existența tensiunii superficiale duce la micșorarea suprafeței libere a lichidului (fig. 4.4). În acest caz, sistemul execută un lucru mecanic și (4.10) este negativ. Suprafața de lichid, dată de aria cadrului ABCD, poate fi mărită dacă sistemul primește un lucru necesar pentru a deplasa spre stînga latura mobilă AD. Expresia (4.10) este pozitivă.

De asemenea, sistemul poate executa sau primi un lucru electric. Lucrul electric este egal cu produsul dintre diferența de potențial electric E , și cantitatea de electricitate, q :

$$\delta W_{rev} = |Edq| \quad (4.11)$$

Lucrul electric, produs de o pilă electrochimică, este maxim dacă pila lucrează reversibil adică dacă se aplică din exterior o diferență de potențial egală cu cea debitată de pilă, reacțiile de la cei doi electrozi nu se mai realizează. Acestea sînt în echilibru. Dacă, însă, diferența de potențial din exterior este cu un dE mai mare, atunci reacțiile din pilă sînt inversate. Pila s-a transformat într-o celulă de electroliză.

Luînd în considerație (4.6), (4.10) și (4.11) rezultă că, în general, expresia lucrului efectuat de un sistem este:

$$\delta W_{\text{rev}} = \sum X_i dY_i \quad (4.12)$$

unde X_i reprezintă forța generalizată, iar Y_i coordonata generalizată. În cazul lucrului de volum, dat de (4.6), presiunea p reprezintă forța generalizată, iar volumul V coordonata generalizată.

De menționat că lucrul de volum sau lucru executat de sistem datorită existenței tensiunii superficiale constituie exemple de lucru de expansiune. Lucrul electric este un lucru de neexpansiune, pentru că nu presupune deplasarea unei frontiere.

4.1.2 Modificarea energiei sistemului prin schimb de căldură

Energia unui sistem poate fi modificată nu numai prin schimb de lucru mecanic ci și prin schimb de căldură.

În acord cu Poincaré, schimbul de energie, a unui sistem cu mediul său înconjurător, sub formă de căldură, este determinat de diferența de temperatură dintre sistem și mediu. Dacă temperatura sistemului este mai mare decît temperatura mediului, atunci o parte din energia sistemului se transferă către mediu, prin suprafața de separație, sub formă de căldură. În acest caz, energia sistemului a scăzut. De altfel, transferul sub formă de căldură dintre sistem și mediu reflectă legea propagării căldurii între două corpuri cu temperaturi diferite, dată de Fourier în 1811. În acord cu această lege, fluxul de căldură este proporțional cu gradientul de temperatură dintre aceste corpuri.

Există cîteva diferențe esențiale între transferul de energie sub formă de lucru de expansiune și transferul de energie sub formă de căldură, între sistem și mediu.

- În timp ce transferul de energie sub formă de lucru mecanic presupune o modificare a frontierei sistemului (a volumului sau suprafeței), transferul de energie sub formă de căldură se realizează prin frontiera sistemului, fără o modificare a acesteia.
- În acord cu principiul II-lea al termodinamicii, transferul de energie sub formă de căldură implică și o variație de entropie, atît a sistemului cît și a mediului. Dacă transferul de căldură, prin frontieră, se face de la sistem către mediu, entropia sistemului scade iar a mediului crește.

Însă, dacă energia schimbată între sistem și mediu se realizează prin lucru mecanic, atât entropia sistemului cât și a mediului rămân nemodificate, deoarece lucrul mecanic este o formă de energie ordonată (v. 6.3.3).

Aplicația 4.1

Într-un cilindru, prevăzut cu un piston de masă, $m = 10 \text{ Kg}$, se găsesc 2 moli de gaz perfect la $T = 300 \text{ K}$. Dacă presiunea atmosferică, $p_0 = 1 \text{ atm}$ și suprafața pistonului, $S = 0,0314 \text{ m}^2$, să se calculeze:

- Presiunea gazului din cilindru,
- Forța exterioară ce trebuie să acționeze asupra pistonului pentru a-l deplasa pe o distanță, $\Delta l = 0,02 \text{ m}$.
- Energia primită de sistem, sub forma de lucru, în procesul de comprimare.

Rezolvare

- Presiunea din interiorul cilindrului este dată de suma dintre presiunea atmosferică și presiunea creată de greutatea pistonului. Deci,

$$p_1 = p_0 + p_{\text{pist.}} ; \text{ cu } p_{\text{pist.}} = F/S ; F = m \cdot g = 10 \cdot 9,81 = 98,1 \text{ N}$$

De unde

$$p_{\text{pist.}} = 98,1 / 0,0314 = 3124,20 \text{ N/m}^2$$

Deci, presiunea gazului din cilindru este

$$p_1 = 1,013 \cdot 10^5 + 3124,20 = 1,0442 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

- Dacă pistonul se deplasează cu $\Delta l = 0,02 \text{ m}$, rezultă ca variația volumului gazului din cilindru este $\Delta V = S \cdot \Delta l = 0,0314 \cdot 0,02 = 6,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

Pentru a calcula presiunea creată datorită micșorării volumului, aplicăm legea Boyle-Mariotte (1.1),

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 (*) \text{ unde, } V_2 = V_1 - \Delta V (**)$$

Volumul V_1 se calculează din ecuația de stare (1.29), $p_1 V_1 = nRT$. Înlocuind avem

$$1,0442 \cdot 10^5 \cdot V_1 = 2 \cdot 8,314 \cdot 300 \Rightarrow V_1 = 0,0477 \text{ m}^3$$

Introducând valoarea pentru V_1 în (**) rezultă:

$$V_2 = 0,0477 - 6,28 \cdot 10^{-4} = 0,0470 \text{ m}^3$$

Deoarece, $T = \text{const} = 300 \text{ K}$, din (*) avem: $p_2 = p_1 V_1 / V_2 = 1,059 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

De unde, forța ce acționează asupra pistonului pentru a-l deplasa cu Δl este

$$F = (p_2 - p_1) \cdot S = (1,059 - 1,044) \cdot 10^5 \cdot 0,0314 = 47,1 \text{ N}$$

- Energia primită sub formă de lucru se calculează cu (4.8):

$$W = nRT \ln(p_2/p_1) = 2 \cdot 8,314 \cdot 300 \ln(1,059 \cdot 10^5 / 1,0442 \cdot 10^5) = 70,20 \text{ J}$$

Observație. De ce W nu se calculează cu (4.3), $W = F \cdot \Delta l$?

4.2 Echivalența dintre lucru și căldură

Echivalentul mecanic al caloriei

Deoarece, energia unui sistem poate varia atât prin transfer de lucru (mecanic, electric etc.) cât și prin transfer de căldură, rezultă că cele două forme de energii sînt echivalente. Într-adevăr, din secolul al XIX-lea se cunoștea că lucrul mecanic se transformă integral în căldură. De asemenea, lucrul electric se

transformă integral în căldură dacă se utilizează o rezistență electrică adecvată.

Experimental, s-a constatat că pentru a ridica temperatura unei mase de lichid, m , de la T_1 la T_2 , se consumă același lucru, mecanic sau electric.

O relație cantitativă, între energia primită de sistem sub formă de lucru și energia termică produsă în interiorul sistemului, a fost obținută de fizicianul englez James Prescott Joule între 1837-1847. În acest scop, Joule folosește un calorimetru adiabatic în care convertește energia mecanică în energie termică cu ajutorul unui agitator cu palete. Datorită frecării dintre paletele agitatorului și lichidul din calorimetru energia mecanică se transformă în energie termică și temperatura sistemului urcă de la T_1 la T_2 . Energia termică produsă este dată de ecuația: $Q = C(T_2 - T_1)$. În această ecuație C reprezintă capacitatea calorică a sistemului.

Joule a găsit că, întotdeauna, raportul dintre energia primită de sistem sub formă de lucru mecanic, W , și energia termică produsă, Q , rămâne constant. Deci,

$$\frac{W_1}{Q_1} = \frac{W_2}{Q_2} = \dots = \frac{W_i}{Q_i} = \dots = \frac{W}{Q} = J = 4,1855 \text{ J/cal} \quad (4.13)$$

În (4.13), J reprezintă echivalentul mecanic al caloriei și arată că pentru a produce o calorie trebuie să se consume un lucru mecanic de 4,1855 Jouli. Cu alte cuvinte, pentru a ridica temperatura unui gram de apă cu 1°C trebuie să se cheltuiască un lucru mecanic de 4,1855 Jouli.

Ecuația (4.13) reprezintă una dintre ecuațiile principiului I al termodinamicii.

De subliniat că acest raport (4.13) rămâne constant dacă starea finală a sistemului este identică cu starea inițială, adică parametrii macroscopici ce caracterizează starea sistemului revin la starea inițială într-o transformare ciclică.

De exemplu, pe parcursul desfășurării experimentului, temperatura variază de la T_1 la T_2 și volumul lichidului variază foarte puțin. Însă, după experiment, sistemul trebuie să revină la temperatura inițială și volumul inițial. Dacă, însă, intervin modificări ale configurației geometrice a paletelor sau dacă metalul din care sînt confecționate paletele trece într-o altă stare alotropică, procese ce se realizează cu consum de energie, rezultă că o parte din lucrul mecanic primit de sistem s-a înmagazinat ca energie internă în paletele agitatorului și nu s-a mai transformat în căldură. În aceste condiții W/Q din (4.13) nu mai are o valoare constantă.

Dacă aflăm lucrul mecanic cît și căldura (ce sînt forme de energie echivalente) se exprimă în Jouli, atunci ecuația (4.13) se scrie:

$$W = Q \quad (4.14)$$

Dacă ne referim la un proces ciclic, adică sistemul revine la starea inițială, acesta trebuie să cedeze o energie egală chiar cu Q . În acest caz, conform convenției de semn (4.14), se scrie:

$$W - (-Q) = 0 \quad (4.15)$$

sau

$$W + Q = 0 \quad (4.16)$$

Ecuatia (4.16) arată că într-un proces ciclic suma dintre energia primită de sistem sub formă de lucru mecanic și energia cedată de sistem sub formă de căldură este nulă. Sistemul nu este mai bogat în energie.

Ecuatiile (4.14) sau (4.16) exprimă echivalența dintre lucrul mecanic și căldură.

Diferențiind (4.16) se obține:

$$\delta W + \delta Q = 0 \quad (4.17)$$

Așa cum am arătat, același lucru electric se consumă pentru a produce aceeași căldură Q . Deci, ecuațiile (4.14) sau (4.16) sînt valabile și în cazul conversiei energiei electrice în căldură.

Echivalența dintre lucrul mecanic și căldură sau dintre lucru electric și căldură și, în general, echivalența dintre toate formele de energie, constituie tocmai esența principiului I al termodinamicii. Aceste rezultate au condus la o altă formulare a principiului I al termodinamicii:

Lucrul necesar pentru a trece un sistem adiabatic dintr-o stare energetică în altă stare este același, indiferent de natura lucrului.

Principiul I este un caz particular al principiului conservării energiei care se enunță astfel:

Energia nu poate fi creată din nimic, nici nu poate să dispară, ea se transformă calitativ dintr-o formă în alta, conservîndu-se cantitativ.

Echivalența dintre toate formele de energii pe care o proclama principiul I al termodinamicii implică o reversibilitate totală a transformării unei forme de energie în alta și invers.

În orice sistem izolat energia totală rămîne constantă, chiar dacă în sistem se mai desfășoară încă procese ireversibile, însoțite de transformări ale unei forme de energie în altă formă de energie.

Dacă Universul este finit, Clausius afirmă că energia acestuia este constantă. Rezultă că principiul I al termodinamicii are un caracter universal.

4.3 Energia internă. Ecuatii de definiție

Energia pe care o posedă orice sistem termodinamic în starea de repaus, de volum V , a fost denumită de Clausius (1850) energie internă.

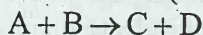
Astăzi, se cunoaște că energia internă a unui sistem se compune din energia de translație a particulelor, de rotație, vibrație, electronică, nucleară și din energiile de interacțiune intra și intermoleculare. În acord cu teoria relativității restrînsă a lui Einstein, valoarea absolută a energiei interne a unui sistem este dată de ecuația [Annalen der Physik, 18, 639(1905)]:

$$U = m_0 c^2 \quad (4.18)$$

În (4.18), m_0 reprezintă masa de repaus a sistemului, iar c este viteza radiației electromagnetice în vid ($c = 3 \cdot 10^8$ m/s). Conform cu (4.18), orice pierdere

sau câștig de masă de către sistem corespunde la o pierdere, respectiv câștig de energie de către sistem.

Să presupunem că într-un sistem termodinamic are loc o reacție exotermă și ireversibilă la volum constant ($V = \text{const.}$):



Variația energiei interne a sistemului reactant este dată de diferența dintre energia internă a stării finale, U_f , și energia internă a stării inițiale, U_i , adică:

$$\Delta U = U_f - U_i \quad (4.19)$$

În acord cu (4.18) avem:

$$U_f = (m_{0C} + m_{0D})c^2$$

și

$$U_i = (m_{0A} + m_{0B})c^2$$

Cu acestea, ecuația (4.19) devine:

$$\Delta U = [(m_{0C} + m_{0D}) - (m_{0A} + m_{0B})]c^2 \quad (4.20)$$

Conform cu (4.18), la o variație a energiei interne, ΔU , a sistemului corespunde o variație de masă, Δm , și deci:

$$\Delta U = \Delta mc^2 \quad (4.21)$$

Dacă s-ar putea determina cu precizie absolută masele reactanților și ale produșilor de reacție, conform cu (4.21), s-ar putea calcula variația energiei interne a sistemului în interiorul căruia s-a desfășurat reacția.

În cazul reacțiilor chimice, variațiile energiei interne sînt mici de ordinul 10^5 Jouli și în acord cu (4.21) variația de masă, $\Delta m = 10^5/9 \cdot 10^{16} \approx 10^{-12} \text{ Kg} = 10^{-9} \text{ g}$.

Deoarece precizia balanțelor analitice actuale este de aproximativ 10^{-5} grame, pentru calculul variației energiei interne ce însoțește o reacție chimică nu poate fi utilizată ecuația (4.21).

Însă, în cazul reacțiilor nucleare, în care se degajă mari cantități de energie, variația masei, Δm , este semnificativă și, deci, variația energiei interne poate fi determinată cu o precizie suficientă cu ajutorul ecuației (4.21).

În termodinamica chimică, variațiile energiei interne a sistemelor sînt puse în evidență experimental numai prin determinări calorimetrice.

În continuare, ne propunem să găsim expresiile variației energiei interne a unui sistem închis, deci care realizează numai schimb de energie cu mediul exterior. Am arătat că acest schimb de energie se face sub formă de lucru (mecanic, electric etc.) sau sub formă de căldură.

Pentru început, ne vom referi la un sistem adiabatic.

Dacă sistemul primește energie sub formă de lucru, atunci acesta trece de la starea inițială, de energie internă U_i , la starea finală de energie internă U_f .

Variația energiei interne a sistemului este egală chiar cu lucrul primit, adică:

$$\delta W_{\text{ad}} = dU = U_f - U_i \quad (4.22)$$

Pentru variații finite,

$$W_{ad} = \Delta U = U_f - U_i \quad (4.23)$$

Dacă sistemul nu este adiabatic atunci o parte din energia primită de sistem sub formă de lucru va duce la creșterea energiei interne, iar o parte se va elimina sub formă de căldură. Deci,

$$\delta W = dU + (-\delta Q) = dU - \delta Q$$

sau

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (4.24)$$

Dacă sistemul primește energie sub formă de căldură, atunci o parte din aceasta va duce la mărirea energiei interne iar cealaltă parte la executarea unui lucru pe care-l preia mediul. Ecuația de bilanț este:

$$\delta Q = dU + (-\delta W) = dU - \delta W$$

sau

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (4.24)$$

Pentru variații finite, (4.24) devine:

$$\Delta U = W + Q \quad (4.25)$$

În toate cazurile discutate, ecuațiile (4.23) și (4.25) arată că variația energiei interne a unui sistem închis este egală cu energia care traversează frontiera sistemului sub formă de lucru sau, sub formă de lucru și căldură.

Altfel exprimat, putem spune că variația energiei interne a unui sistem închis este dată de diferența dintre energia primită sub formă de lucru și energia cedată sub formă de căldură, sau diferența dintre energia primită sub formă de căldură și energia cedată sub formă de lucru. De exemplu, dacă sistemul primește o energie de 20J, sub formă de lucru, iar 5J din aceasta este cedată mediului sub formă de căldură, atunci variația energiei interne, conform cu (4.25), este $\Delta U = 20 - 5 = 15J$ (energia internă a sistemului a crescut cu 15J).

Dacă sistemul este adiabatic, pentru aceeași variație a energiei interne, ΔU , sistemul trebuie să primească numai 15J și nu 20J.

Dacă în (4.24) se înlocuiește $\delta W = -pdV$, rezultă:

$$dU = \delta Q - pdV \quad (4.26)$$

La volum constant, $dV=0$ și (4.26) ia forma

$$dQ_V = dU_V \quad (4.27)$$

sau, pentru variații finite

$$Q_V = \Delta U_V \quad (4.27)'$$

Rezultă că la volum constant energia primită de sistem sub formă de căldură servește în exclusivitate la creșterea energiei interne a sistemului. În acest caz, în acord cu (4.25), $W=0$, adică sistemul nu mai pierde energie sub formă de lucru. Într-adevăr, se cunoaște că energia internă a unui vas închis ce conține un lichid crește cu mult mai repede, când primește energie, decât în cazul când vasul este deschis. Pentru aceeași creștere de energie internă în cazul al doilea, consumul de combustibil este mult mai mare.

În contextul analizei de mai sus, în continuare, ne propunem să dovedim că energia internă este o funcție de stare. În acest sens vom considera un sistem termodinamic care este supus transformărilor redacte în reprezentarea $p = f(V)$ (fig. 4.5). Datorită destinderii, variația energiei interne între starea A și starea B, pe două căi, 1 și 2, conform cu (4.25), este:

$$\Delta U_1 = W_1 + Q_1 \quad (4.28)$$

respectiv,

$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2 \quad (4.28)'$$

Într-o transformare ciclică, sistemul parcurge calea A1B și revine la starea inițială pe calea B2A. Variația globală a energiei interne, luând în considerație sensul parcurs, se obține scăzând din (4.28) ecuația (4.28)':

$$(W_1 + Q_1) - (W_2 + Q_2) = \Delta U_1 - \Delta U_2 \quad (4.29)$$

În acord cu (4.16), într-o transformare ciclică $W + Q = 0$, de unde rezultă că $\Delta U_1 = \Delta U_2$. Deci, indiferent de calea urmată, variația energiei interne între două stări este aceeași. Însă, pentru un ciclu închis, nici variația lucrului mecanic și nici a căldurii nu sînt zero, căci raportul lor este tocmai J:

$$\frac{W_1 - W_2}{Q_1 - Q_2} = J$$

unde W_1 este dat de aria cuprinsă sub V_1A1BV_2 iar W_2 este dat de aria de sub V_1A2BV_2 . Diferența dintre $W_1 - W_2$ este tocmai aria hașurată.

Rezultă că nici lucrul și nici căldura nu sînt funcții de stare. Acestea sînt mărimi de proces, ce depind de calea urmată de sistemul în evoluție.

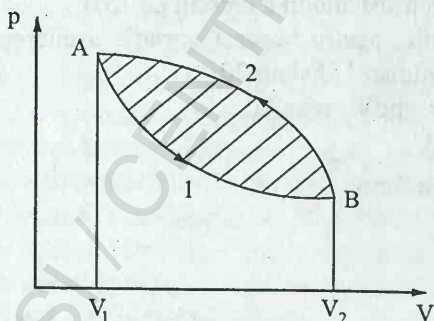


Fig. 4.6

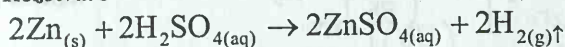
Aplicația 4.2

Reacția dintre 2 moli $Zn(s)$ și exces de $H_2SO_4(aq)$ se poate realiza într-un vas închis sau deschis. Se cere să se calculeze lucrul de expansiune la $T=300K$ și presiunea $p_{med} = p_{atm}$, în condițiile:

a) vasul este închis.

b) vasul este deschis.

Rezolvare



Luînd în considerație (4.9)

$$W = -p_{\text{med}}(V_f - V_i) \quad (4.9)$$

rezultă că, în cazul (a), $\Delta V = V_f - V_i = 0$ și, deci, lucrul de expansiune $W = 0$.

Pentru cazul (b), gazul care se degajă ($\text{H}_{2(g)}$) execută un lucru de expansiune contra presiunii exterioare, atmosferice. Inițial, volumul gazului de deasupra, $V_i = 0$. Volumul final V_f se calculează din ecuația de stare:

$$V_f = \frac{nRT}{p_{\text{med}}} = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 300}{p_{\text{med}}}$$

Introducînd pe V_f în (4.9), obținem lucrul de expansiune executat de 2 moli H_2 contra presiunii exterioare:

$$W = -p_{\text{med}} \cdot \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 300}{p_{\text{med}}} = -4984 \text{ J.}$$

De observat că dacă, într-o reacție realizată în fază lichidă, rezultă un gaz cu comportare perfectă, lucrul de expansiune nu depinde de presiunea mediului ce se exercită asupra sistemului reactant. În expresia de mai sus, presiunea s-a simplificat. Însă, lucrul rămîne același, deoarece cu cît presiunea externă este mai mică cu atît volumul final, V_f , al gazului este mai mare și, deci, produsul în (4.9) rămîne constant.

Lucrul de expansiune, contra presiunii exterioare fixate, depinde numai de numărul de moli de gaz și temperatura acestuia.

4.3.1 Variația energiei interne cu parametrii T , V și ξ

Energia internă a unui sistem închis, în care are loc o singură reacție de forma generală (2.67), depinde de T , V și $n_1, \dots, n_c$, adică

$$U = U(T, V, n_1, \dots, n_c)$$

Luînd în considerație (2.71):

$$n_i = n_{0i} + v_i \xi \quad (i = \overline{1, c})$$

și că n_{0i} sînt constanți, rezultă:

$$U = U(T, V, n_{0i}, \xi) = U(T, V, \xi) \quad (4.31)$$

În acest caz, diferențiala totală a energiei interne este:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi \quad (4.32)$$

Înlocuind (4.32) în (4.24):

$$\delta Q = dU + p dV$$

se obține:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \quad (4.33)$$

Se introduc următoarele notații:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = C_{V,\xi} \quad (4.34)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p = l_{T,\xi} \quad (4.35)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = u_{T,V} \quad (4.36)$$

Cu aceste notații, (4.33) devine:

$$\delta Q = C_{V,\xi} dT + l_{T,\xi} dV + u_{T,V} d\xi \quad (4.37)$$

În (4.37), $C_{V,\xi}$, $l_{T,\xi}$ și $u_{T,V}$ se numesc coeficienți termici corespunzători variabilelor T , V și ξ .

În cele ce urmează, se va examina semnificația fizică a acestor coeficienți.

a) La volum și compoziție constantă (V și ξ constante), ecuația (4.37) se reduce la:

$$\delta Q_{V,\xi} = C_{V,\xi} dT \quad (4.38)$$

sau

$$C_{V,\xi} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V,\xi} \quad (4.38)'$$

$C_{V,\xi}$ se numește capacitate calorică și reprezintă energia necesară, sub formă de căldură, pe care o primește sistemul pentru a-și ridica temperatura cu un grad, la volum și compoziție constante.

Capacitatea calorică este o mărime extensivă și deci, o funcție omogenă de gradul unu. Pentru un amestec omogen, conform cu (2.26), se poate scrie:

$$C_{V,\xi} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial C_{V,\xi}}{\partial n_i} \right)_{T,p} n_i = \sum_{i=1}^c n_i \bar{C}_{vi} \quad (4.39)$$

În (4.39), $\bar{C}_{vi}$ reprezintă capacitatea calorică parțial molară a componentului i la volum și compoziție constante. În cazul amestecului de gaze perfecte, $\bar{C}_{vi} = C_{mvi}^0$. Dacă sistemul este format din n moli, din același component, atunci (4.39) devine:

$$C_{V,\xi} = n \cdot C_{mv}^0 \quad (4.40)$$

unde C_{mv}^0 este capacitatea calorică molară a componentului pur, la volum constant.

b) La temperatură și compoziție constante (T și ξ const.), ecuația (4.37) ia forma:

$$\delta Q_{T,\xi} = l_{T,\xi} dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] dV \quad (4.41)$$

sau,

$$l_{T,\xi} = \left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_{T,\xi} \quad (4.41)'$$

Coeficientul termic $l_{T,\xi}$, numit *căldură latentă de expansiune*, reprezintă energia pe care trebuie s-o primească sistemul sub forma de căldură pentru a-și mări volumul cu o unitate la temperatură și compoziție constante.

În cazul gazelor perfecte, energia internă depinde numai de temperatură, masă și compoziția amestecului și este independentă de volum sau de presiune. Deci, la T și ξ constante, rezultă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} = 0 \quad (4.42)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,\xi} = 0 \quad (4.43)$$

Într-adevăr, la gazele perfecte distanța dintre molecule este foarte mare. Cu micșorarea volumului (creșterea presiunii), pînă la valori la care gazele se mai supun încă ecuației de stare a gazelor perfecte, distanța dintre molecule rămîne mai mare decît lungimea de undă de Broglie și deci forțele de interacțiune lipsesc.

Drept consecință, energia internă a unui gaz perfect nu variază cu volumul sau presiunea (v.4.42 și 4.43)

Valabilitatea relației (4.42), în cazul gazelor perfecte, a fost dovedită experimental de Joule.

În cap.7.4, vom demonstra că $(\partial U / \partial V)_T = 0$, pentru gaze perfecte, și $(\partial U / \partial V)_T \neq 0$ pentru gaze reale.

Luînd în considerație (4.42), din (4.41), pentru gaze perfecte, rezultă:

$$l_{T,\xi} = p \quad (4.44)$$

c) La temperatură și volum constante (T și V const.), ecuația (4.37) ia forma:

$$\delta Q_{T,V} = u_{T,V} d\xi = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \quad (4.45)$$

Mărimea

$$u_{T,V}(\xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T,V} \quad (4.46)$$

reprezintă efectul termic diferențial al reacției la T și V constante.

Efectul termic diferențial al reacției se definește ca fiind energia care se degajă sau care se absoarbe, sub formă de căldură, raportată la $\xi = 1$, când reacția a avansat cu $d\xi$.

Efectul termic diferențial variază pe parcursul desfășurării reacției deci odată cu modificarea avansării, ξ , a reacției, deoarece energiile interne parțial molare $\bar{U}_i(\xi)$ variază cu compoziția. Într-adevăr, luând în considerație (2.80), egalitatea (4.46) devine:

$$u_{T,V}(\xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T,V} = \sum_{i=1}^c \nu_i \bar{U}_i(\xi) \quad (4.47)$$

Variația efectului termic diferențial, $u_{T,V}(\xi)$, cu compoziția este analogă cu variația vitezei de reacție cu compoziția.

Se poate determina efectul termic diferențial, $u_{T,V}(\xi)$, al reacției în orice punct al curbei $Q_{T,V}(\xi) = U_{T,V} = f(\xi)$ (fig.4.7), așa cum se poate determina viteza de reacție în orice punct al curbei cinetice $c = f(t)$.

La fel cum viteza de reacție are valori diferite pentru același interval elementar dt , tot așa și efectul termic diferențial $u_{T,V}(\xi)$ are valori diferite pentru aceeași variație elementară $d\xi$, pe parcursul desfășurării reacției. Din fig. 4.7 rezultă că:

$$\begin{aligned} u_{\xi_1} &= \operatorname{tg} \alpha_1 = \left(\frac{\delta Q_1}{d\xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U_1}{\partial \xi} \right)_{T,V} ; \\ u_{\xi_2} &= \operatorname{tg} \alpha_2 = \left(\frac{\delta Q_2}{d\xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial \xi} \right)_{T,V} \end{aligned} \quad (4.48)$$

După cum se observă, $\delta Q_1 > \delta Q_2$ și, deci, $u_{\xi_1} > u_{\xi_2}$.

Așadar, așa cum am arătat, derivata parțială $(\partial U / \partial \xi)_{T,V}$, din diferențiala totală (4.32), reprezintă panta tangentei la curbă din reprezentarea $U_{T,V} = Q_{T,V} = f(\xi)$ (v.fig.(4.7).

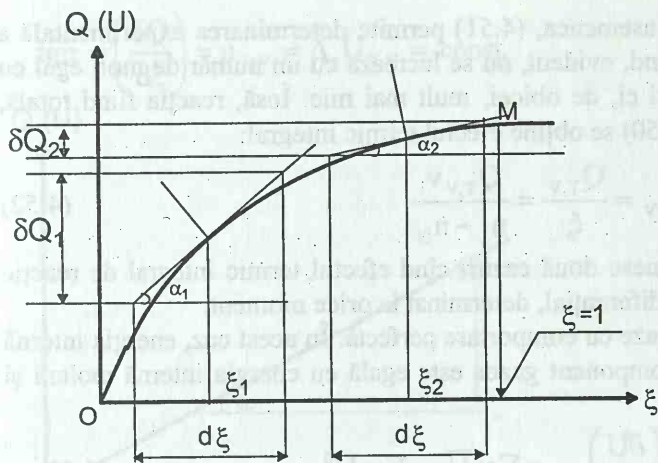


Fig. 4.7

Deoarece efectul termic diferențial, $u_{T,V}(\xi)$, variază cu compoziția, pentru caracterizarea reacțiilor din punct de vedere energetic nu se folosește efectul termic diferențial ci efectul termic integral.

Efectul termic integral reprezintă energia care se degajă sau se absoarbe, sub formă de căldură, atunci când avansarea reacției, $\xi = 1$ adică, atunci când reacționează un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici.

În fig.4.7 aria cuprinsă sub curba OM1 reprezintă tocmai efectul termic integral.

Prin integrarea ecuației diferențiale (4.45) între 0 și $Q_{T,V}$ în membrul stâng și între $\xi = 0$ și $\xi = 1$ în membrul drept, se obține efectul termic integral:

$$\int_0^{Q_{T,V}} \delta Q = \int_{\xi=0}^{\xi=1} u_{T,V} d\xi$$

sau

$$Q_{T,V} = u_{T,V} = \Delta_r U_{T,V} \quad (4.49)$$

Evident, efectul termic integral este constant și caracterizează din punct de vedere energetic orice reacție chimică. Dacă la reacție nu participă un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici, atunci integrarea în membrul drept se face între $\xi = 0$ și ξ . Efectul termic integral fiind constant, avem:

$$Q_{T,V} = \Delta_r U_{T,V} \int_0^{\xi} d\xi = \xi \Delta_r U_{T,V} \quad (4.50)$$

și încă

$$Q_{T,V} = \frac{n_i - n_{oi}}{v_i} \Delta_r U_{T,V} \quad (4.51)$$

Expresia (4.51) este extrem de importantă deoarece permite calculul teoretic al cantității totale de căldură, atunci când reacționează un număr mare de moli, $n_i \gg v_i$, cunoscând efectul termic integral, $\Delta_r U_{T,V}$. Este cazul reacțiilor

chimice din industrie. De asemenea, (4.51) permite determinarea experimentală a efectului termic integral când, evident, nu se lucrează cu un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici c_i , de obicei, mult mai mic. Însă, reacția fiind totală, prin raportare la ξ , din (4.50) se obține efectul termic integral:

$$\Delta_r U_{T,V} = \frac{Q_{T,V}}{\xi} = \frac{Q_{T,V} v_i}{n_i - n_{0i}} \quad (4.52)$$

În practică se întâlnesc două cazuri când efectul termic integral de reacție este egal cu efectul termic diferențial, determinat la orice moment.

1. Reacția are loc între gaze cu comportare perfectă. În acest caz, energia internă parțial molară a fiecărui component gazos este egală cu energia internă molară și deci,

$$\Delta_r U_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \sum v_i \bar{U}_i = \sum v_i U_{mi}^0 \quad (4.52)'$$

2. Reacția (2.67) are loc într-un sistem în care numărul de moli al fiecărui participant la reacție este cu mult mai mare decât coeficienții stoechiometrici, adică $n_1 \gg v_1, n_2 \gg v_2, \dots, n_c \gg v_c$.

Considerînd că reacționează un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici, energiile interne parțial molare ale fiecărui component rămîn constante.

Scăderea energiei interne a sistemului, datorită dispariției a $v_1, v_2, \dots, v_i$ moli de reactanți, este data de ecuația:

$$-U_1 = -(v_1 \bar{U}_1 + v_2 \bar{U}_2 + \dots + v_i \bar{U}_i)$$

iar creșterea corespunzătoare a energiei interne a sistemului datorită apariției a $v_{i+1}, v_{i+2}, \dots, v_c$ moli produși este:

$$U_2 = (v_{i+1} \bar{U}_{i+1} + v_{i+2} \bar{U}_{i+2} + \dots + v_c \bar{U}_c)$$

Rezultă că variația energiei interne a sistemului, ce conține $n_1, n_2, \dots, n_c$ moli, dar în care au reacționat numai $v_1, v_2, \dots, v_i$ moli ($\xi=1$), este egală cu diferența:

$$\Delta_r U_{T,V} = U_2 - U_1 = \sum v_i \bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \quad (4.53)$$

Deoarece atât în cazul 1 cît și în cazul 2 energiile parțial molare nu variază cu compoziția, la orice moment raportul $\left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T,V} = \text{const.}$ și efectul termic

diferențial este egal cu cel integral (fig. 4.8).

Din (4.46) avem:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right) = u_{T,V} = \Delta_r U_{T,V} = \text{const.}$$

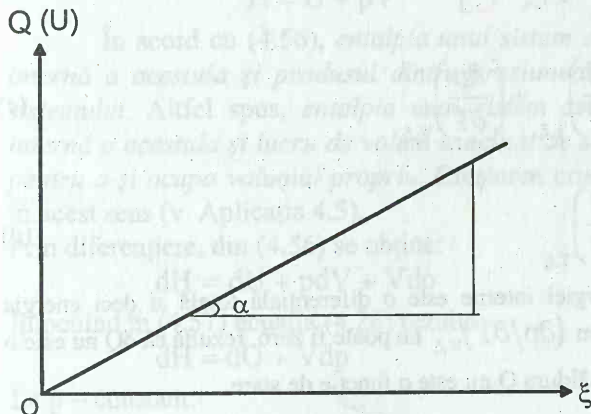


Fig. 4.8

Aplicația 4.3.

Să se demonstreze următoarele identități:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v; \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p$$

Rezolvare

În acord cu (2.10), avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = \frac{[U, V]}{[p, V]}, \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{[U, V]}{[T, V]}, \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{[T, V]}{[p, V]}$$

de unde,

$$\frac{[U, V]}{[p, V]} = \frac{[U, V]}{[T, V]} \frac{[T, V]}{[p, V]} = \frac{[U, V]}{[p, V]}$$

La fel se procedează și cu cea de-a doua identitate.

Aplicația 4.4

La compoziție constantă, (4.33) devine:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v, \xi} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{T, \xi} + p \right] dv \quad (a)$$

Să se demonstreze că această variație elementară, δQ , nu este o diferențială totală.

Rezolvare

Pentru ca o diferențială de forma (2.6) să fie totală, trebuie să fie satisfăcută egalitatea (2.7).

În acord cu (2.7), din (a) ar trebui să avem:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] \quad (b)$$

sau

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\xi} \quad (c)$$

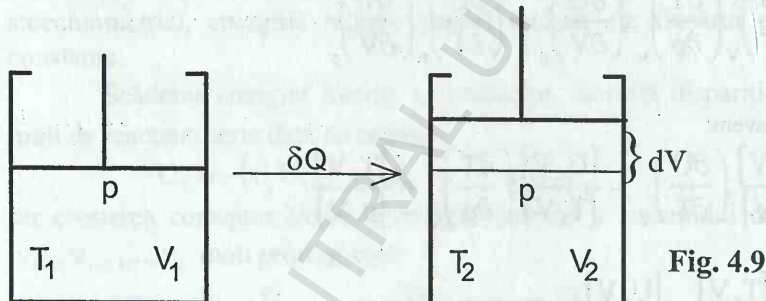
Egalitatea

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \quad (d)$$

exprimă faptul că diferențiala energiei interne este o diferențială totală și deci energia internă U este o funcție de stare. Cum $(\partial p / \partial T)_{V,\xi}$ nu poate fi zero, rezultă că δQ nu este o diferențială totală și, în consecință, căldura Q nu este o funcție de stare.

4.4 Entalpia. Ecuații de definiție

Să considerăm un cilindru prevăzut cu un piston fără greutate și fără frecare, în interiorul căruia se află un gaz a cărui presiune din interior este egală cu cea din exterior, adică $p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p$ (fig. 4.9).



Sistemul primește energie sub formă de căldură, δQ . Aceasta contribuie atât la creșterea energiei interne cu dU cât și la executarea unui lucru de volum împotriva presiunii exterioare când volumul crește cu dV (fig. 4.9). În acord cu (4.26), ecuația de bilanț al procesului este:

$$\delta Q_p = dU + p dV \quad (4.26)$$

Pentru variații finite, la $p = \text{const.}$, din (4.26) obținem:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad (4.54)$$

sau

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (4.55)$$

Din (4.55) rezultă că, la $p = \text{const.}$, energia primită de sistem sub formă de căldură, Q_p , a dus la variația unei alte funcții termodinamice, de la starea 1

caracterizată de (U_1, V_1) la starea 2 caracterizată de (U_2, V_2) . Această funcție se numește *entalpie* și, conform cu (4.55), are expresia:

$$H = U + pV \quad (4.56)$$

În acord cu (4.56), *entalpia unui sistem este dată de suma dintre energia internă a acestuia și produsul dintre presiunea, p , a mediului și volumul V al sistemului*. Altfel spus, *entalpia unui sistem este dată de suma dintre energia internă a acestuia și lucrul de volum executat de sistem contra presiunii exterioare pentru a-și ocupa volumul propriu*. Creșterea cristalelor ne oferă un bun exemplu în acest sens (v. Aplicația 4.5).

Prin diferențiere, din (4.56) se obține:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (4.57)$$

Înlocuind în (4.57) ecuația (4.26) rezultă:

$$dH = dQ + V dp \quad (4.58)$$

La $p = \text{constant}$:

$$\delta Q_p = dH_p \quad (4.59)$$

sau, pentru variații finite:

$$Q_p = \Delta H_p = H_2 - H_1 \quad (4.60)$$

care este în acord cu (4.55).

La presiune constantă, energia primită de sistem sub formă de căldură contribuie în exclusivitate la creșterea entalpiei sale.

Aplicația 4.5

Să se calculeze lucrul de volum pe care-l realizează un mol de cristal de NaCl, în procesul de creștere din soluția proprie, cunoscând: $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$,

$$M = 58,5 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol și } \rho = 2160 \text{ Kg/m}^3.$$

Rezolvare

Înlocuim datele de mai sus în relația:

$pV = p(M/\rho) = 2,7 \text{ J/mol}$. În acord cu ecuația (4.56) rezultă că entalpia H , a unui mol de NaCl, este mai mare decât energia internă, U , cu $2,7 \text{ J}$. Deoarece, diferența, $H - U$, în cazul solidelor și lichidelor, este mică, entalpia acestora poate fi considerată a fi egală cu energia internă, adică $H=U$.

4.4.1 Variația entalpiei cu variabilele T, p, ξ

Entalpia, H , este funcție de variabilele T, p și $n_1, \dots, n_c$. Deci,

$$H = H(T, p, n_1, \dots, n_c) \quad (4.61)$$

Dacă în sistem are loc o singură reacție de forma (2.67) atunci, conform cu (2.71), avem:

$$H = H(T, p, n_{oi}, \xi) = H(T, p, \xi) \quad (4.62)$$

Deoarece U, p și V sînt funcții de stare, din (4.56) rezultă că și H este o funcție de stare și deci diferențiala este o diferențială totală:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (4.63)$$

Dacă în ecuația (4.58):

$$dQ = dH - Vdp$$

se înlocuiește (4.63), se obține:

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} - V \right] dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (4.64)$$

Se introduc următoarele notații:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} = C_{p,\xi} \quad (4.65)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} - V = h_{T,\xi} \quad (4.66)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = h_{T,p} \quad (4.67)$$

Cu aceste notații, (4.64) devine:

$$\delta Q = C_{p,\xi} dT + h_{T,\xi} dp + h_{T,p} d\xi \quad (4.68)$$

În cele ce urmează, se va examina semnificația fizică a coeficienților termici $C_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$ și $h_{T,p}$.

a) La presiune și compoziție constante (p și ξ constante), (4.68) devine:

$$\delta Q_{p,\xi} = C_{p,\xi} dT \quad (4.69)$$

sau

$$C_{p,\xi} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p,\xi} \quad (4.69)'$$

Coeficientul $C_{p,\xi}$ se numește capacitatea calorică a sistemului și reprezintă energia necesară primită de sistem sub formă de căldură pentru a-și ridica temperatura cu 1K la p și ξ constante. Se exprimă în J/K.

Capacitatea calorică este o variabilă extensivă deci o funcție omogenă de gradul unu. Pentru un sistem omogen multicomponent, conform cu (2.26), se poate scrie:

$$C_{p,\xi} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial n_i} \right)_{T,p} n_i = \sum_{i=1}^c n_i \bar{C}_{pi} \quad (4.70)$$

unde $\bar{C}_{pi}$ reprezintă capacitatea calorică parțial molară a componentului i la presiune și compoziție constante. În cazul unui amestec de gaze perfecte,

$\bar{C}_{pi} = C_{mpi}$. Dacă sistemul este format din n moli din același component atunci capacitatea calorică a sistemului este:

$$C_{p,\xi} = nC_{mp}^0 \quad (4.71)$$

unde C_{mp}^0 reprezintă capacitatea calorică molară a componentului pur, la presiune constantă.

b) La temperatură și compoziție constante (T și ξ constante), (4.68) se reduce la:

$$\delta Q_{T,\xi} = h_{T,\xi} dp = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} - V \right] dp \quad (4.72)$$

sau

$$h_{T,\xi} = \left(\frac{\delta Q}{dp} \right)_{T,\xi} \quad (4.72)'$$

În (4.72), $h_{T,\xi}$ se numește *căldură latentă de comprimare (negativă)* și reprezintă *căldura cedată de sistem la creșterea presiunii cu o unitate, la T și ξ constante*.

c) La temperatură și presiune constante (T și p constante), ecuația (4.68) ia forma:

$$\delta Q_{T,p} = h_{T,p}(\xi) d\xi = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (4.73)$$

De unde,

$$h_{T,p}(\xi) = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (4.74)$$

reprezintă *efectul termic diferențial al reacției, la T și p constante*. Acesta se definește ca fiind energia care se degajă sau care se absoarbe sub formă de căldură, raportată la $\xi = 1$, dar când reacția a avansat cu $d\xi$.

În acord cu (2.80), efectul termic diferențial variază cu compoziția deoarece entalpiile parțial molare, $\bar{H}_i$, variază și deci (4.74) devine:

$$h_{T,p}(\xi) = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum v_i \bar{H}_i \quad (4.75)$$

Ca și în cazul efectului termic la T și V constante, și în acest caz interesează efectul termic integral la T și p constante adică *efectul termic al reacției când reacționează un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici*. În acest caz, efectul termic integral este o constantă ce caracterizează din punct de vedere energetic orice reacție. Deci,

$$Q_{T,p} = h_{T,p} \int_{\xi=0}^{\xi=1} d\xi = h_{T,p} = \Delta_r H_{T,p} \quad (4.76)$$

Dacă la reacție nu participă un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici, din (4.73), prin integrare, obținem:

$$Q_{T,p} = h_{T,p} \int_0^{\xi} d\xi = \xi h_{T,p} = \xi \Delta_r H_{T,p} \quad (4.77)$$

sau

$$Q_{T,p} = \frac{n_i - n_{oi}}{v_i} \Delta_r H_{T,p} \quad (4.77)'$$

Din (4.77) se poate calcula $Q_{T,p}$ dacă se cunoaște efectul termic integral, $\Delta_r H_{T,p}$ și avansarea, ξ , sau se poate calcula efectul termic integral dacă experimental s-a determinat $Q_{T,p}$ și avansarea. Într-adevăr, din (4.77) avem:

$$\Delta_r H_{T,p} = \frac{Q_{T,p}}{\xi} = \frac{Q_{T,p} v_i}{n_i - n_{oi}} \quad (4.78)$$

4.4.2 Relații între energia internă și coeficienții termici $C_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$ și $h_{T,p}$

Pentru a stabili relațiile dintre energia internă și coeficienții termici respectivi se consideră funcțiile:

$$U = U(T, p, \xi) \quad (4.79)$$

și

$$V = V(T, p, \xi) \quad (4.80)$$

Diferențialele totale ale acestor funcții sînt:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (4.81)$$

respectiv

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (4.82)$$

Înlocuind (4.81) și (4.82) în (4.24)

$$\delta Q = dU + p dV$$

rezultă:

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} \right] dp +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \right] d\xi \quad (4.83)$$

Să observăm că în (4.83) sînt aceleași variabile T , p și ξ ca și în (4.68).

Prin identificare rezultă:

$$C_{p,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad (4.84)$$

$$h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} \quad (4.85)$$

$$h_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (4.86)$$

În cazul unui amestec de gaze perfecte, la T și ξ constante, conform cu (4.42) și (4.43), avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} = 0 \text{ și } \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,\xi} = 0$$

În acest caz, egalitatea (4.85) devine:

$$h_{T,\xi} = p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} \quad (4.87)$$

Luînd în considerație ecuația de stare a gazelor perfecte, prin derivarea lui V în raport cu p se obține:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} = -\frac{nRT}{p^2} \quad (4.88)$$

Înlocuind (4.88) în (4.87), avem:

$$h_{T,\xi} = p \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = -V \quad (4.89)$$

Comparînd (4.89) cu (4.66), rezultă că pentru un gaz perfect

$$(\partial H / \partial p)_{T,\xi} = 0 \quad (4.90)$$

Atît $(\partial U / \partial p)_{T,\xi} = 0$ cît și $(\partial H / \partial p)_{T,\xi} = 0$ exprimă faptul că presiunea internă la gazele perfecte este nulă; nu există forțe de coeziune deoarece distanța dintre molecule este mare. În cazul general se va arăta că $(\partial H / \partial p)_T \neq 0$ (v. 7.155).

4.4.3 Relații între coeficienții termici

În continuare, se stabilesc relațiile care există între coeficienții termici $C_{V,\xi}$, $l_{T,\xi}$ și $u_{T,V}$, când variabilele ce caracterizează sistemul sînt T , V și ξ , și coeficienții termici $C_{p,\xi}$, $h_{T,\xi}$ și $h_{T,p}$, când variabilele sînt T , p și ξ .

În acest scop, în diferențiala totală a energiei interne dată de (4.32):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi$$

se introduce diferențiala totală a funcției $V = V(T, p, \xi)$, dată de (4.82). Deci,

$$\begin{aligned} dU = & \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \\ & + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \right] d\xi \end{aligned} \quad (4.91)$$

Comparînd (4.91) cu diferențiala totală a funcției $U = U(T, p, \xi)$, dată de (4.81), se găsește:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad (4.92)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,\xi} \quad (4.93)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (4.94)$$

Substituind (4.92) în (4.84), se obține:

$$C_{p,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] \quad (4.95)$$

Dar, conform cu (4.34) și (4.35), avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} = C_{V,\xi}$$

și respectiv

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p = l_{T,\xi} = p \text{ (cazul gazelor perfecte)}$$

Cu (4.34) și (4.35), egalitatea (4.95) devine:

$$C_{p,\xi} = C_{V,\xi} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,\xi} \quad (4.96)$$

Din ecuația de stare a gazelor perfecte, la presiune și compoziție constante, se obține:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \frac{nR}{p} \quad (4.97)$$

Cu (4.97), egalitatea (4.96) devine:

$$C_{p,\xi} - C_{v,\xi} = nR \quad (4.98)$$

Egalitatea (4.98) reprezintă relația lui Mayer pentru gaze perfecte. Relația generală dintre C_p și C_v este dată de ecuația (7.146).

Dacă $n = 1$, și sistemul conține un singur component gazos atunci relația lui Mayer se scrie:

$$C_{mp}^0 - C_{mv}^0 = R \quad (4.99)$$

unde, C_{mp}^0 și C_{mv}^0 reprezintă capacitățile calorice molare ale componentului din sistem, la p și respectiv V constante.

Înlocuind (4.93) în (4.85), rezultă:

$$h_{T,\xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p \right] \quad (4.100)$$

Luând în considerație (4.35), se obține:

$$h_{T,\xi} = l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi} = -l_{T,\xi} \frac{nRT}{p^2} = -\frac{nRT}{p} \quad (4.101)$$

În sfârșit, dacă se înlocuiește (4.94) în (4.86), avem:

$$h_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,v} + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p \right] \quad (4.102)$$

Cu (4.35) și (4.36), egalitatea (4.102), pentru gaze perfecte, ia forma:

$$h_{T,p} = u_{T,v} + l_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = u_{T,v} + p\Delta_r V \quad (4.103)$$

sau

$$h_{T,p} = u_{T,v} + \sum v_i RT \quad (4.104)$$

În (4.104), $\sum v_i$ reprezintă suma coeficienților stoechiometrici ai componenților în fază gazoasă, participanți la reacție. Din (4.104) avem:

$$h_{T,p} - u_{T,v} = \sum_{i=1}^c v_i RT \quad (4.105)$$

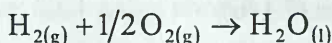
și încă

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \Delta_r H_{T,p} - \Delta_r U_{T,V} = \sum \nu_i RT \quad (4.106)$$

Conform cu (4.105) sau (4.106), diferența $\sum \nu_i RT$ este semnificativă dacă reacția se desfășoară numai în fază gazoasă sau unii dintre participanți la reacție sînt gaze. Oricum, trebuie precizat că $\sum \nu_i RT$ se calculează numai pentru gaze.

Aplicația 4.6

Reacția



are loc la $T = 298K$ și $p = 1 \text{ atm}$.

Cunoscînd că $\Delta_r H_{298} = -285,58 \text{ KJ}$, să se calculeze $\Delta_r U_{298}$.

Rezolvare

Pentru a calcula contribuția pe care o aduce 1 mol de apă lichidă, expresia (4.106) se scrie astfel:

$$\Delta_r H_{298} - \Delta_r U_{298} = p\Delta V$$

Deci, pentru 1 mol $H_2O_{(l)}$ avem:

$$p\Delta V = 1 \text{ mol} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right) \frac{18 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^3} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{kg/m}^3} \right) = 1,82 \text{ J}$$

Contribuția pe care o aduce un mol $H_{2(g)}$ și $1/2 \text{ mol } O_{2(g)}$ se calculează exact din $\sum \nu_i RT$. Deci,

$$\Delta_r H_{298} - \Delta_r U_{298} = \sum \nu_i RT = \left(-1 - \frac{1}{2} \right) \cdot 8,314 \cdot 298 = -3716,35 \text{ J}$$

de unde

$$\Delta_r U_{298} = -285,58 - (-3716,35 + 1,82) = -282,2 \text{ kJ}$$

Din acest exemplu numeric rezultă că, într-adevăr, contribuția pe care o aduc componentii în fază lichidă și, de asemenea, solidă la diferența dintre cele două efecte, $\Delta_r H$ și $\Delta_r U$, este mică în raport cu contribuția pe care o aduc componentii gazoși.

În concluzie, cînd reacția are loc în faze eterogene, se va lua în considerație numai variația numărului de moli ai componentilor gazoși.

Aplicația 4.7

Să se stabilească:

a) identitatea

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]$$

b) utilizând această identitate, să se demonstreze egalitatea:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$$

pentru un sistem neideal, în absența reacțiilor chimice ($\xi = 0$).

Rezolvare

a) Diferențiala funcției $U = U(p, V)$ este:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV \quad (a)$$

sau

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \frac{dV}{dT}$$

Aplicînd proprietățile (2.11), avem:

$$[U, T] = \frac{[U, V]}{[p, V]} [p, T] + \frac{[U, p]}{[V, p]} [V, T] \times \frac{1}{[V, T]}$$

sau

$$\frac{[U, T]}{[V, T]} = \frac{[U, V]}{[p, V]} \frac{[p, T]}{[V, T]} + \frac{[U, p]}{[T, p]} \frac{[T, p]}{[V, p]} \quad (b)$$

și încă

$$\frac{[U, T]}{[V, T]} = \frac{[T, p]}{[V, p]} \left(\frac{[U, p]}{[T, p]} - \frac{[U, V]}{[T, V]} \right) \quad (c)$$

Cu acestea, identitatea de la punctul a) este verificată.

b) În acord cu (4.84), la $\xi = \text{const.}$ avem:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Cu ajutorul Jacobianului, această expresie devine:

$$C_p = \frac{[U, p]}{[T, p]} + p \frac{[V, p]}{[T, p]} \quad (d)$$

La fel pentru C_v la $\xi = \text{const.}$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{[U, V]}{[T, V]} \quad (e)$$

Derivata $(\partial U / \partial T)_V$, în acord cu (b), se mai scrie și astfel:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = - \frac{[U, V]}{[T, V]} \frac{[p, T]}{[p, V]} + \frac{[U, p]}{[V, p]} \quad (f)$$

Introducând relația (e) în (f), obținem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V \frac{[p, T]}{[p, V]} + \frac{[U, p]}{[T, p]} \frac{[T, p]}{[V, p]} \quad (g)$$

Din relația (d) avem:

$$\frac{[U, p]}{[T, p]} = C_p - p \frac{[V, p]}{[T, p]} \quad (h)$$

Cu relația (h) egalitatea (g) ia forma:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -C_V \frac{[p, T]}{[p, V]} + \left(C_p - p \frac{[V, p]}{[T, p]}\right) \frac{[T, p]}{[V, p]}$$

sau

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \quad (i)$$

4.5 Variația capacității calorice cu temperatura

La studiul variației energiei interne și a entalpiei sistemelor în funcție de parametri T, V, ξ și respectiv T, p, ξ , am găsit ecuațiile (4.33) și respectiv (4.64).

La volum și compoziție constante, din (4.33) s-a obținut (4.38):

$$\delta Q_{V, \xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \xi} dT = C_{V, \xi} dT$$

iar la presiune și compoziție constante, din (4.64) am găsit (4.69):

$$\delta Q_{p, \xi} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, \xi} dT = C_{p, \xi} dT$$

Luând în considerație (4.27)', respectiv (4.60)

$$Q_{V, \xi} = \Delta U_{V, \xi} \quad ; \quad Q_{p, \xi} = \Delta H_{p, \xi}$$

pentru variații finite, din (4.38) și (4.69) rezultă:

$$Q_{V, \xi} = \Delta U_{V, \xi} = \int_{T_1}^{T_2} C_{V, \xi} dT \quad (4.106)$$

și respectiv

$$Q_{p, \xi} = \Delta H_{p, \xi} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p, \xi} dT \quad (4.107)$$

Cu ajutorul acestor ecuații se poate calcula energia primită de sistem, sub formă de căldură, pentru a ridica temperatura acestuia de la T_1 la T_2 la V și ξ constante, respectiv la p și ξ constante sau, cu alte cuvinte, pentru a mări energia internă, respectiv entalpia sistemului în condițiile respective. Însă, aceste ecuații nu se pot integra deoarece capacitatea calorică variază cu temperatura. Într-adevăr, să observăm că derivatele parțiale din (4.38) și (4.69) reprezintă tocmai pantele curbelor din reprezentările $U_{V, \xi} = f(T)$ și $H_{p, \xi} = f(T)$, care exprimă valorile capacităților calorice la o anumită temperatură. Deoarece unui lichid sau solid nu i

se poate transmite energie sub formă de căldură la $V = \text{const.}$, experimental s-a studiat numai dependența $H_{p,\xi} = f(T)$. Din panta curbei pentru diferite temperaturi, se determină valorile lui $C_{p,\xi}$ (fig.4.10).

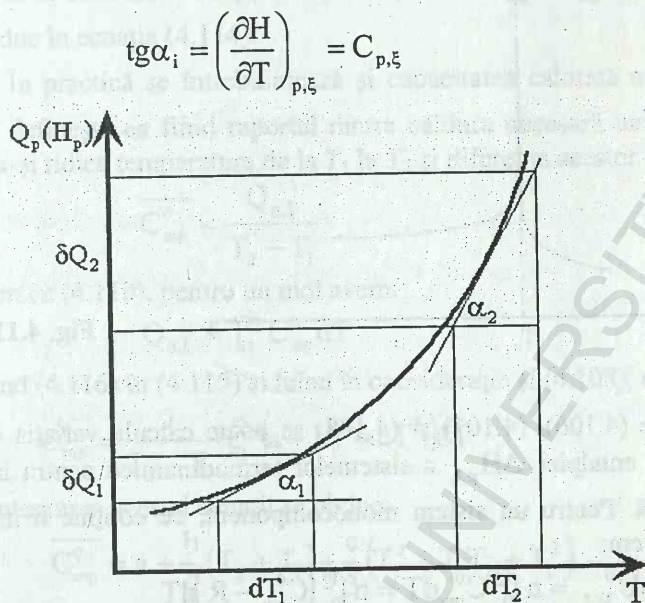


Fig. 4.10

Întrucît, pantele au valori diferite la temperaturi diferite (v. fig. 4.10), rezultă că derivatele parțiale, egale cu $C_{p,\xi}$, variază nelinier în funcție de temperatură. Într-adevăr, experimental, s-a găsit că variația capacității calorice molare, C_{mp}^0 , a unei substanțe pure, în funcție de temperatură, poate fi redată de o ecuație polinomială de forma:

$$C_{mp}^0 = a + bT + cT^2 + \dots \quad (4.108)$$

unde a , b și c sînt niște constante caracteristice fiecărei substanțe. Cu cît ecuația polinomială (4.108) conține mai mulți termeni în T , cu atît valoarea obținută pentru C_{mp}^0 este mai exactă în intervalul de temperatură pe care s-au determinat constantele a , b , c etc. Utilizarea ecuației de tipul (4.108) este deci posibilă numai în intervalul de temperatură pentru care s-au determinat constantele a , b , c ... Se poate stabili o ecuație de forma (4.108) numai pentru substanțe ale căror capacități calorice variază continuu cu temperatura. În punctul tranzițiilor de fază (trecerea de la o stare de agregare la alta sau de la o stare cristalină la alta), capacitățile calorice prezintă o mare discontinuitate (v. fig. 4.11) (pentru o tratare teoretică a tranzițiilor de fază, vezi cap. 11). Tocmai din acest motiv, pentru fiecare stare de agregare a substanței pure trebuie să se determine constantele a , b , c etc., în intervalul de temperatură care interesează.

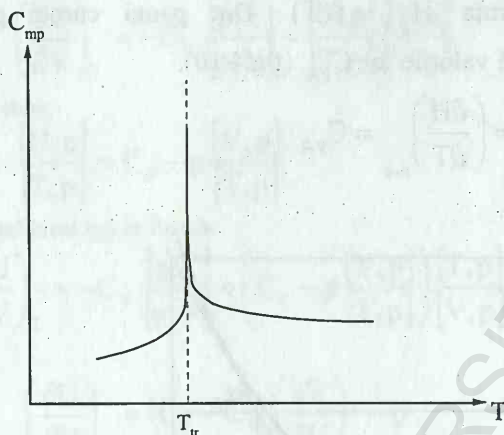


Fig. 4.11

Cu ecuațiile (4.106), (4.107) și (4.108) se poate calcula variația energiei interne $\Delta U_{V,\xi}$ și a entalpiei $\Delta H_{p,\xi}$ a sistemelor termodinamice pentru intervale mari de temperatură. Pentru un sistem monocomponent, ce conține n moli, din (4.106) și (4.107) avem:

$$Q_{V,\xi} = \Delta U_{V,\xi}^0 = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv}^0 dT = n \int_{T_1}^{T_2} (C_{mp}^0 - R) dT \quad (4.109)$$

respectiv

$$Q_{p,\xi} = \Delta H_{p,\xi}^0 = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp}^0 dT \quad (4.110)$$

Pentru un amestec de gaze perfecte la care capacitățile calorice molare sînt egale cu capacitățile calorice parțial molare, avem:

$$Q_{V,\xi} = \Delta U_{V,\xi}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i C_{mvi}^0 dT = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i (C_{mpi}^0 - R) dT \quad (4.111)$$

și

$$Q_{p,\xi} = \Delta H_{p,\xi}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i C_{mpi}^0 dT \quad (4.112)$$

Dacă amestecul este lichid, atunci trebuie să se folosească capacitățile calorice parțial molare $\bar{C}_{pi}$ corespunzătoare compoziției respective. În acest caz:

$$Q_{p,\xi} = \Delta H_{p,\xi} = \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i \bar{C}_{pi} dT \quad (4.113)$$

La calculul variației entalpiei sistemului, la $p = \text{constant}$, dacă în intervalul de temperatură considerat intervin și transformări de fază, atunci trebuie incluse și entalpiile ce însoțesc aceste transformări. Deci, variația globală este:

$$Q_{p,\xi}^0 = \Delta H_{p,\xi}^0 = n \int_{T_0}^{T_f} C_{mp}^{0s} dT + n \Delta_{\text{top}} H_m^0 + n \int_{T_f}^{T_r} C_{mp}^{0l} dT +$$

$$+ n\Delta_{\text{vap}} H_m^0 + n \int_{T_f}^T C_{\text{mp}}^{\text{og}} dT \quad (4.114)$$

Subliniem, încă odată, că pentru fiecare stare (solidă, lichidă, gazoasă) trebuie să se cunoască ecuațiile empirice pentru $C_{\text{mp}}^{\text{os}}$, $C_{\text{mp}}^{\text{ol}}$ și respectiv $C_{\text{mp}}^{\text{og}}$, care se introduc în ecuația (4.114).

În practică se întrebuințează și capacitatea calorică molară medie, $\overline{C_{\text{mp}}^0}$, care se definește ca fiind raportul dintre căldura necesară unui mol de substanță pentru a-și ridica temperatura de la T_1 la T_2 și diferența acestor temperaturi:

$$\overline{C_{\text{mp}}^0} = \frac{Q_{p,\xi}}{T_2 - T_1} \quad (4.115)$$

Conform cu (4.110), pentru un mol avem:

$$Q_{p,\xi} = \int_{T_1}^{T_2} C_{\text{mp}}^0 dT \quad (4.116)$$

Înlocuind (4.116) în (4.115) și luînd în considerație și (4.108), rezultă:

$$C_{\text{mp}}^0 = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

După integrarea acestei ecuații se obține:

$$\overline{C_{\text{mp}}^0} = a + \frac{b}{2}(T_2 + T_1) + \frac{c}{3}(T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2) \quad (4.117)$$

În tabele termodinamice, alături de ecuațiile empirice de forma (4.108), se dau și capacitățile calorice medii, $\overline{C_{\text{mp}}^0}$, cu indicarea intervalului de temperatură pentru care s-au determinat.

4.5.1 Metode de evaluare a coeficienților din ecuația polinomială

În continuare se dau două metode de determinare a coeficienților a , b , c etc. din ecuația polinomială (4.108).

1. Se cunosc capacitățile calorice molare, $C_{\text{mp}}^0(T)$, ale substanțelor pure din date experimentale la trei temperaturi diferite, cuprinse în intervalul de temperatură ce interesează. Cu acestea, se formează un sistem de trei ecuații cu trei necunoscute:

$$\begin{aligned} C_{\text{mp}}^0(T_1) &= a + bT_1 + cT_1^2 \\ C_{\text{mp}}^0(T_2) &= a + bT_2 + cT_2^2 \\ C_{\text{mp}}^0(T_3) &= a + bT_3 + cT_3^2 \end{aligned} \quad (4.118a)$$

Din acest sistem se determină constantele a , b , c , care se introduc în ecuația polinomială (4.108).

2. Se cunoaște un număr mare de perechi de date (C_{mp}^0, T) . Numărul perechilor de date este cu mult mai mare decât numărul de constante din ecuația

polinomială care, de obicei, conține doar trei constante, a, b și c. În acest caz, constantele a, b și c se determină prin *metoda regresiei liniare*.

Pentru n perechi de valori (C_{mp}^0, T) , utilizând ecuația (4.108), putem scrie:

$$\begin{aligned} C_{mp1}^0 &= a + bT_1 + cT_1^2 \\ C_{mp2}^0 &= a + bT_2 + cT_2^2 \\ &\vdots \\ C_{mpn}^0 &= a + bT_n + cT_n^2 \end{aligned} \quad (4.118b)$$

În acest sistem de ecuații $C_{mp(i=\overline{1,n})}^0$ și $T_{i(\overline{1,n})}$ sînt cunoscute din datele experimentale, iar a, b și c sînt numiți, în acest caz, coeficienți de regresie, ale căror valori trebuie determinate prin calcul.

Problema care se pune este de a determina valorile lui a, b și c, care ar aproxima cel mai bine ecuațiile din sistemul (4.118b), fără a avea pretenția ca toate ecuațiile să fie satisfăcute cu exactitate. Această problemă poate fi rezolvată prin *metoda celor mai mici pătrate*. Această metodă permite să se găsească o ecuație de forma:

$$C_{mp}^0(T) = a + bT + cT^2 \quad (4.118c)$$

Variabila dependentă $C_{mp}^0(T)$ reprezintă valorile teoretice ale variabilei dependente C_{mp}^0 din sistemul (4.118b) care sînt determinate experimental.

Diferența, $C_{mp}^0 - C_{mp}^0(T_i)$ ($i = \overline{1,n}$), reprezintă tocmai erorile. Trebuie să se determine constantele a, b și c, astfel ca aceste erori să fie cît mai mici.

Metoda celor mai mici pătrate constă în calculul sumei pătratelor diferențelor $C_{mp}^0 - C_{mp}^0(T_i)$ și impunerea condiției ca această diferență să fie minimă:

$$\begin{aligned} Q &= (C_{mp1}^0 - C_{mp}^0(T_1))^2 + (C_{mp2}^0 - C_{mp}^0(T_2))^2 + \dots + (C_{mpn}^0 - C_{mp}^0(T_n))^2 = \\ &= [C_{mp1}^0 - (a + bT_1 + cT_1^2)]^2 + \dots + [C_{mpn}^0 - (a + bT_n + cT_n^2)]^2 = \min \text{ im} \end{aligned}$$

sau

$$Q = \sum_{i=1}^n [C_{mp_i}^0 - (a + bT_i + cT_i^2)]^2 = \min \text{ im}$$

Valoarea minimă a lui Q se obține derivînd această funcție în raport cu a, b și c și impunînd condiția de minim. Deci,

$$\begin{aligned}\frac{\partial Q}{\partial a} &= -2 \sum_i (C_{mp_i}^0 - a - bT_i - cT_i^2) = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial b} &= -2 \sum_i (C_{mp_i}^0 - a - bT_i - cT_i^2) T_i = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial c} &= -2 \sum_i (C_{mp_i}^0 - a - bT_i - cT_i^2) T_i^2 = 0\end{aligned}$$

De aici obținem sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} na + b \sum_{i=1}^n T_i + c \sum_{i=1}^n T_i^2 = \sum_{i=1}^n C_{mp_i}^0 \\ a \sum_{i=1}^n T_i + b \sum_{i=1}^n T_i^2 + c \sum_{i=1}^n T_i^3 = \sum_{i=1}^n C_{mp_i}^0 T_i \\ a \sum_{i=1}^n T_i^2 + b \sum_{i=1}^n T_i^3 + c \sum_{i=1}^n T_i^4 = \sum_{i=1}^n C_{mp_i}^0 T_i^2 \end{cases} \quad (4.119)$$

Valorile lui n , $\sum T_i$, $\sum T_i^2$, $\sum C_{mp_i}^0$, $\sum C_{mp_i}^0 T_i$ și $\sum C_{mp_i}^0 T_i^2$ se determină din șirul de perechi $(C_{mp_i}^0, T_i)$ din datele experimentale. Introducând valorile acestora în sistemul (4.119), se obțin constantele a , b și c . Desigur, n reprezintă numărul de perechi (C_{mp}^0, T) .

Este evident că metoda celor mai mici pătrate pe care am expus-o este valabilă pentru orice dependență $y_i = f(x_i)$, ca de exemplu presiunea de vapori, $p=f(\text{temperatură})$, curba cinetică, concentrație $= f(\text{timp})$ etc.

Metodele expuse pentru calculul constantelor a , b și c , din ecuația polinomială (4.108), le vom aplica pe un caz concret (v. aplicația 4.7).

O altă problemă este calculul integralei $\int_{T_i}^{T_f} C_{mp_i}^0 dT$ din ecuații de tipul

(4.116). Și în acest caz există două metode:

1. Valoarea integralei se calculează analitic, prin integrarea ecuației polinomiale (4.108), dacă se cunosc constantele a , b și c .

2. Dacă se cunoaște o serie de perechi (C_{mp}^0, T) , se reprezintă grafic $C_{mp}^0 = f(T)$ și din această reprezentare se calculează integrala. În acest caz, nu mai este necesar să se cunoască valorile constantelor a , b și c .

Aplicația 4.8

Valorile capacității calorice C_{mp}^0 la $p = \text{const}$, ale metanului, în funcție de temperatură, sînt date în tabelul

T(K)	300	400	500	600	700	800	900	1000
$C_{mp}^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{molK}} \right)$	35,8	40,74	46,56	52,50	58,07	63,27	67,27	72,06

Se cere:

a) să se găsească coeficienții a, b și c din ecuația polinomială de tipul (4.108), utilizând numai trei perechi de valori (C_{mp}^0, T) .

b) să se găsească coeficienții a, b și c din ecuația (4.108), folosind metoda celor mai mici pătrate, folosind sistemul (4.119).

c) să se calculeze capacitatea calorică medie, $\overline{C_{mp}^0}$, utilizând ecuația (4.117), în intervalul de temperatură $T = 400 - 600K$ și să se compare cu C_{mp}^0 la $T=500K$, calculat prin primele metode.

Rezolvare

a) Cu trei perechi de valori (C_{mp}^0, T) , în acord cu (4.118a) se scrie sistemul:

$$a + b \cdot 300 + c \cdot 300^2 = 35,8$$

$$a + b \cdot 600 + c \cdot 600^2 = 52,50$$

$$a + b \cdot 1000 + c \cdot 1000^2 = 72,06$$

de unde

$$a = 17,360; b = 6,643 \cdot 10^{-2}; c = -9,66 \cdot 10^{-6}$$

Deci, ecuația polinomială de tipul (4.108) pentru CH_4 , în intervalul de temperatură considerat, este:

$$C_{mp(CH_4)}^0 = 17,360 + 6,643 \cdot 10^{-2} T - 9,66 \cdot 10^{-6} T^2 \left(\frac{J}{molK} \right) \quad (a)$$

Dacă se iau valorile $C_{mp(CH_4)}^0$ corespunzătoare temperaturilor $T=400, 700$ și $900K$, se găsește ecuația:

$$C_{mp(CH_4)}^0 = 11,044 + 8,365 \cdot 10^{-2} T - 2,353 \cdot 10^{-5} T^2 \left(\frac{J}{molK} \right)$$

Deși ecuațiile polinomiale sînt diferite, atunci cînd se calculează integrala (4.116), datorită medierii, diferența nu este mare. De exemplu, cu prima ecuație avem:

$$\Delta H_p^0 = \int_{300}^{1000} C_{mp}^0 dT = 3,92 \cdot 10^4 J/mol$$

iar cu a doua ecuație obținem

$$\Delta H_p^0 = \int_{300}^{1000} C_{mp}^0 dT = 3,82 \cdot 10^4 J/mol$$

b) Utilizînd sistemul de ecuații (4.119) cu $i = 1,8$, calculînd toate sumele cu datele din tabel și înlocuindu-le în acest sistem, se obțin următoarele valori pentru a, b și c:

$$a = 16,065; b = 6,758 \cdot 10^{-2}; c = -1,149 \cdot 10^{-5}$$

de unde

$$C_{mp(CH_4)}^0 = 16,055 + 6,758 \cdot 10^{-2} T - 1,149 \cdot 10^{-5} T^2 \left(\frac{J}{molK} \right) \quad (b)$$

Evident, această ecuație este cea care redă cel mai bine dependența $C_{mp(CH_4)}^0 = f(T)$.

Valoarea integralei este:

$$\Delta H_p^0 = \int_{300}^{1000} C_{mp}^0 dT = 3,84 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

c) Înlocuind valorile lui a, b și c din ecuația (b) în (4.117) pentru intervalul 400-600K, obținem:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{mp(CH_4)}^0 = & 16,055 + \frac{6,758 \cdot 10^{-2}}{2} (600 + 400) - \frac{1,149 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot \\ & \cdot (600^2 + 600 \cdot 400 + 400^2) = 46,94 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \end{aligned}$$

Dacă se calculează $C_{mp(CH_4)}^0$ cu ecuațiile (a) și (b) la $T=500K$, avem:

$$C_{mp(CH_4)500}^0 = 48,159 \text{ J/mol} \quad (a)$$

respectiv

$$C_{mp(CH_4)500}^0 = 46,97 \text{ J/mol} \quad (b)$$

Ultima valoare este foarte apropiată de valoarea medie pentru că această valoare medie a fost obținută cu coeficienții din ecuația polinomială (b). Rezultă că și valorile medii ale capacităților calorice molare sînt suficient de precise, dacă intervalul de temperatură nu este prea mare.

4.6 Aplicații ale principiului I al termodinamicii în procese fizice

În acest subcapitol vom obține expresiile variației energiei interne, a entalpiei și a lucrului de volum schimbat de sistem cu mediul, pentru diferite condiții. Se consideră că în sistem nu au loc reacții chimice.

4.6.1a Transformarea izoterm - reversibilă

Așa cum s-a menționat deja, o destindere sau o comprimare se poate realiza în condiții izoterme dacă temperatura sistemului este egală cu cea a mediului (a termostatului), $T_{sist.} = T_{med.}$. Pentru ca temperatura sistemului să rămână constantă, trebuie ca destinderea sau comprimarea să se efectueze extrem de încet, astfel ca schimbul de energie sub forma de căldură să se realizeze pe măsura ce are loc comprimarea. Acest deziderat este posibil numai dacă există mereu egalitatea $p_{sist} = p_{med} = p$. Numai în aceste condiții cele două procese, de destindere și de comprimare, sînt reversibile (vom reveni la principiul al II-lea).

În condiții izoterme, ecuațiile (4.26) și respectiv (4.58):

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV \\ \delta Q &= dH - V dp\end{aligned}$$

se reduc la:

$$\delta Q_T = p dV = -V dp = -\delta W_T \quad (4.120)$$

deoarece, în acord cu (4.22) și (4.90), în cazul gazelor perfecte avem:

$$dU = dH = 0$$

Pentru o transformare finită, din (4.120) rezultă:

$$Q_{T,\xi} = -W_{T,\xi} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{p_i}^{p_f} V dp$$

Dacă considerăm că destinderea și comprimarea se realizează în condiții reversibile, condiții ce implică $T_{\text{sist}} = T_{\text{med}}$ și $p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p$, atunci, pentru gaze perfecte, avem:

$$Q_{T,\xi} = -W_{T,\xi} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -nRT \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (4.121)$$

sau, conform cu (4.25), $\Delta U = Q + W = 0$.

Expresia (4.121) arată că în cazul gazelor perfecte, în condiții izoterm - reversibile, energia primită de sistem sub formă de căldură este egală cu energia cedată de sistem sub formă de lucru de volum. În astfel de condiții, energia internă sau entalpia sistemului nu a variat. Sistemul nu este mai bogat în energie. Rezultatul este în acord cu egalitățile: $(\partial U / \partial V)_{T,\xi} = (\partial H / \partial p)_{T,\xi} = 0$.

Aplicația 4.8

Să se calculeze lucrul de volum executat de 30 moli CO_2 în procesul de destindere izoterm - reversibilă de la $V_i = 1\text{L}$ la $V_f = 30\text{L}$, dacă $T = 300\text{K}$.

Rezolvare

Conform cu (4.121), avem:

$$-W_{T,\xi} = Q_{T,\xi} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 30 \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot \ln 30 = 2,54 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Pentru ca temperatura să rămână constantă în procesul de destindere, cînd sistemul a realizat un lucru de volum $W = -2,54 \cdot 10^5 \text{ J}$, acesta trebuie să primească energia de $2,54 \cdot 10^5 \text{ J}$ sub formă de căldură. În acord cu (4.25),

$$\Delta U = Q + W = 0$$

sistemul nu și-a modificat energia internă.

La $T = \text{const.}$, nici entalpia unui gaz perfect nu variază, $\Delta H = 0$ (v. 4.90). Calculul variațiilor ΔH și ΔU pentru gaze reale, folosind ecuațiile lui van der Waals, este realizat în 7.6.3.

4.6.1b Transformarea izoterm - izobar ireversibilă

Dacă gazul suferă o destindere izotermă împotriva unei presiuni exterioare constante, (p_{mediu}), atunci lucrul de volum executat de sistem este dat de (4.9):

$$W = -p_{\text{mediu}} (V_f - V_i)$$

In cazul comprimării izoterm - ireversibile a unui gaz perfect, de la p_i la p_f , lucrul de volum primit de sistem se calculează cu o ecuație similară cu cea de mai sus dar se înlocuiește p_{mediu} cu presiunea la care gazul se comprimă, de exemplu presiunea finală, p_f .

Deci,

$$W_{\text{comp}} = - \int_{V_i}^{V_f} p_f dV = -p_f (V_f - V_i) \quad (4.122)$$

La presiunea finală se poate ajunge printr-o comprimare instantanee sau prin etape intermediare. Cu cît comprimarea se face în mai puține etape intermediare cu atît procesul este mai ireversibil (v. aplicația 4.9)

Aplicația 4.9 (Jean-Luc Bonardet)

Un gaz perfect la $T = 298$ și $p_i = 5$ atm cu volumul inițial, $V_i = 100$ L se comprimă izoterm-ireversibil la presiunea finală, $p_f = 150$ atm pe două căi:

a) comprimare instantanee, de la p_i la p_f ,

b) comprimarea se face prin următoarele etape intermediare:

- de la p_i la $p_2 = 15$ atm,
- de la p_2 la $p_3 = 50$ atm,
- de la p_3 la $p_f = 150$ atm

Se cere:

1. Lucrul de comprimare pe cele două căi.
2. Volumele intermediare V_2, V_3 și volumul final, V_f .
3. Lucrul de comprimare consumat în condiții izoterm - reversibile. Luînd în considerație rezultatele obținute de la primul punct și de la acest punct să se analizeze dacă lucrul este o funcție de stare.
4. Energia schimbată sub formă de căldură în procesele de comprimare în cazurile de mai sus.

Rezolvare

1a). În acord cu (4.122) și ținînd cont de ecuația de stare a gazelor perfecte avem:

$$W_{i \rightarrow f(ir)} = -p_f (V_f - V_i) = -p_f \left(\frac{nRT}{p_f} - \frac{nRT}{p_i} \right) = -nRT \left(1 - \frac{p_f}{p_i} \right) \quad (*)$$

Numărul de moli, $n = (p_i V_i) / (RT) = (5 \cdot 100) / (0,082 \cdot 298) = 20,46$ moli

Deci, pe calea (a): $W_{i \rightarrow f(ir)}^a = -20,46 \cdot 8,314 \cdot 298 [1 - (150/5)] = 1470,00$ kJ

1b). Luînd în considerație expresia (*), pentru fiecare etapă avem:

$$W_{i \rightarrow 2} = -nRT [1 - (p_2 / p_i)] = 101,38 \text{ kJ}$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = -nRT [1 - (p_3 / p_2)] = 118,28 \text{ kJ}$$

$$W_{3 \rightarrow f} = -nRT [1 - (p_f / p_3)] = 101,38 \text{ kJ}$$

De unde, pe calea (b), lucrul de comprimare ireversibil este:

$$W_{i \rightarrow f}^b = W_{i \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow f} = 321,04 \text{ kJ}$$

Deci, așa cum se observă, atunci când comprimarea nu se face instantaneu, lucrul de comprimare este mai mic și deci procesul este mai puțin ireversibil decât pe calea (a) când comprimarea s-a realizat instantaneu.

2. Volumele intermediare V_2 , V_3 și volumul final, V_f , sînt:

$$p_i V_i = p_2 V_2 \Rightarrow V_2 = (5 \cdot 100) / 15 = 33,33 \text{ L}$$

$$p_2 V_2 = p_3 V_3 \Rightarrow V_3 = (15 \cdot 33,33) / 50 = 10 \text{ L}$$

$$p_3 V_3 = p_f V_f \Rightarrow V_f = (50 \cdot 10) / 150 = 3,33 \text{ L}$$

3. Lucrul de comprimare în condiții izoterm-reversibile este dat de (4.8):

$$W_{\text{rever.}} = nRT \ln(p_f/p_i) = 172,41 \text{ kJ}$$

În reprezentarea $p = f(V)_T$, lucrul este dat de aria cuprinsă în $V_i A B V_f$ din fig. 4.2

Comparînd valorile lucrului de comprimare pentru cele trei condiții se observă că în condiții totale de reversibilitate lucrul utilizat la comprimare are valoarea cea mai mică (v. și fig. 6.3). Din această analiză rezultă că lucrul nu este o funcție de stare pentru că valoarea acestuia depinde de calea urmată de sistem.

4. În acord cu (4.25), $W + Q = \Delta U = 0$ avem:

$$W_{i \rightarrow f}^a = -Q = 1470,00 \text{ kJ și}$$

$$W_{\text{rever}} = -Q_{\text{rever}} = 172,41.$$

(Observație. Sa se explice de ce se consumă un lucru mai mare când comprimarea se face instantaneu.)

4.6.2 Transformarea izocoră

La volum și compoziție constante, ecuația (4.33) devine (4.38):

$$\delta Q_{V,\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT = C_{V,\xi} dT$$

Pe de altă parte, la $V = \text{constant}$, conform cu (4.27)' avem:

$$Q_{V,\xi} = \Delta U_{V,\xi}$$

Pentru variații finite, combinînd (4.38) cu (4.27)', rezultă:

$$Q_{V,\xi} = \Delta U_{V,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,\xi} dT \quad (4.123)$$

Pentru un amestec de gaze perfecte, când $C_{mv_i} = \bar{C}_{v_i}$, variația energiei interne este:

$$Q_{V,\xi} = \Delta U_{V,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i C_{mv_i} dT = \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i (C_{mp_i} - R) dT \quad (4.124)$$

Însă, C_{mp_i} variază cu temperatura și conform cu (4.108) avem:

$$\sum n_i C_{mp_i} = \sum n_i a_i + \sum n_i b_i T + \sum n_i c_i T^2 + \dots$$

Introducînd această sumă în (4.124) rezultă

$$Q_{V,\xi} = \Delta U_{V,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i a_i dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i b_i T dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i c_i T^2 dT - \sum n_i R \int_{T_i}^{T_f} dT \quad (4.125)$$

În continuare să găsim expresia variației entalpiei sistemului la V și ξ constante. În acest scop, se ia în considerație (4.56):

$$H = U + pV$$

care prin diferențiere la V și ξ constante devine:

$$dH_{V,\xi} = dU_{V,\xi} + (Vdp)_{V,\xi} \quad (4.126)$$

sau, pentru transformări finite:

$$\Delta H_{V,\xi} = \Delta U_{V,\xi} + V(p_f - p_i) = \Delta U_{V,\xi} + \sum n_i R(T_f - T_i) \quad (4.127)$$

Introducînd expresia lui $\Delta U_{V,\xi}$ din (4.125) în (4.127), rezultă:

$$\Delta H_{V,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i a_i dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i b_i T dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i c_i T^2 dT \quad (4.127)'$$

Vom găsi o altă expresie a variației entalpiei, la volum constant, pentru cazul general (gaze reale, lichide etc.), exprimată prin intermediul factorului de compresibilitate, de dilatare și coeficientul Joule - Thomson (v. 7.6.3).

4.6.3 Transformarea izobară

La presiune și compoziție constante, luînd în considerație (4.59) și (4.69), avem:

$$\delta Q_{p,\xi} = dH_{p,\xi} = C_{p,\xi} dT \quad (4.128)$$

sau, pentru variații finite:

$$Q_{p,\xi} = \Delta H_{p,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} C_{p,\xi} dT \quad (4.129)$$

Dacă sistemul conține un amestec de gaze perfecte, cînd se poate considera că $\bar{C}_{p_i} = C_{mp_i}$, atunci (4.129) ia forma:

$$Q_{p,\xi} = \Delta H_{p,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i C_{mp_i} dT \quad (4.130)$$

și încă

$$Q_{p,\xi} = \Delta H_{p,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i a_i dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i b_i T dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i c_i T^2 dT \quad (4.131)$$

Expresia (4.131) redă variația entalpiei sistemului la presiune și compoziție constante.

Să găsim expresia variației energiei interne la presiune constantă. Prin diferențierea ecuației (4.56) la p și ξ constante, avem:

$$dU_{p,\xi} = dH_{p,\xi} - (pdV)_{p,\xi} \quad (4.132)$$

sau, pentru variații finite:

$$\Delta U_{p,\xi} = \Delta H_{p,\xi} - p(V_f - V_i) = \Delta H_{p,\xi} - \sum n_i R(T_f - T_i) \quad (4.133)$$

Introducînd (4.131) în (4.133), rezultă:

$$\Delta U_{p,\xi} = \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i a_i dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i b_i T dT + \int_{T_i}^{T_f} \sum n_i c_i T^2 dT - \sum n_i R(T_f - T_i) \quad (4.134)$$

Aplicația 4.10

Utilizând datele $C_{mp}^0 = f(T)$ pentru metan, din aplicația 4.7, se cere să se calculeze $Q_p, \Delta H_p, \Delta U_p$ și W_p pentru 2000g CH_4 , când temperatura urcă de la 300 la 1000K, în condiții izobare, prin următoarele metode:

a) folosind ecuația polinomială,

$$C_{mp(CH_4)}^0 = 16,5 + 6,97 \cdot 10^{-2} T - 1,46 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (a)$$

b) prin integrarea grafică a reprezentării $C_{mp(CH_4)}^0 = f(T)$.

Rezolvare

Se vor utiliza ecuațiile (4.129) și (4.133)

$$Q_p = \Delta H_p = n \int_{T_i}^{T_f} C_{mp}^0 dT \quad (4.129)$$

respectiv

$$\Delta U_p = \Delta H_p - p(V_f - V_i) = \Delta H_p - nR(T_f - T_i) \quad (4.133)$$

unde

$$W_p = -p(V_f - V_i) = -nR(T_f - T_i)$$

a) Valoarea integralei, utilizând ecuația polinomială, este:

$$\int_{300}^{1000} C_{mp}^0 dT = \int_{300}^{1000} (16,5 + 6,97 \cdot 10^{-2} T - 1,46 \cdot 10^{-5} T^2) dT = 3,84 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

Înlocuind această valoare în (4.129), se obține:

$$Q_p = \Delta H_p = \frac{2000}{16} \cdot 3,84 \cdot 10^4 = 4,8 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Din (4.133) avem:

$$\Delta U_p = 4,8 \cdot 10^6 - 125 \cdot 8,314(1000 - 300) = 4,073 \cdot 10^6 \text{ J}$$

iar

$$W_p = -125 \cdot 8,314 \cdot 700 = -7,27 \cdot 10^5 \text{ J}$$

b) Valoarea integralei $\int_{T_i}^{T_f} C_{mp}^0 dT$ se află prin metoda grafică. Reprezentînd grafic

$C_{mp}^0 = f(T)$, se obține reprezentarea din fig. 4.12.

Pentru evaluarea grafică a integralei din (4.129), se procedează astfel: se construiesc dreptunghiuri, ducînd paralele la abscisă, astfel încît aria suprafeței cuprinsă în dreptunghi să fie egală cu cea lăsată în afara curbei (v. fig. 4.13). Suma ariilor dreptunghiurilor astfel construite, în intervalul de temperatură considerat, este egală chiar cu valoarea integralei.

Așadar,

$$\int_{300}^{1000} c_{mp}^0 dT = 38,1(400 - 300) + 44,1 \cdot 100 + 49,6 \cdot 100 + 55,1 \cdot 100 + \\ + 60,5 \cdot 100 + 65 \cdot 100 + 70 \cdot 100 = 3,83 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

Cu această valoare, care este suficient de apropiată de cea obținută analitic, avem:

$$Q_p = \Delta H_p = 125 \cdot 3,83 \cdot 10^4 = 4,787 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$\Delta U_p = 4,787 \cdot 10^6 - 125 \cdot 8,314 \cdot 700 = 4,06 \cdot 10^6 \text{ J}$$

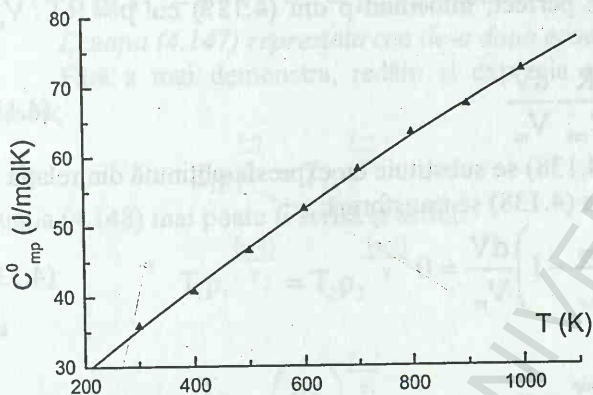


Fig. 4.12

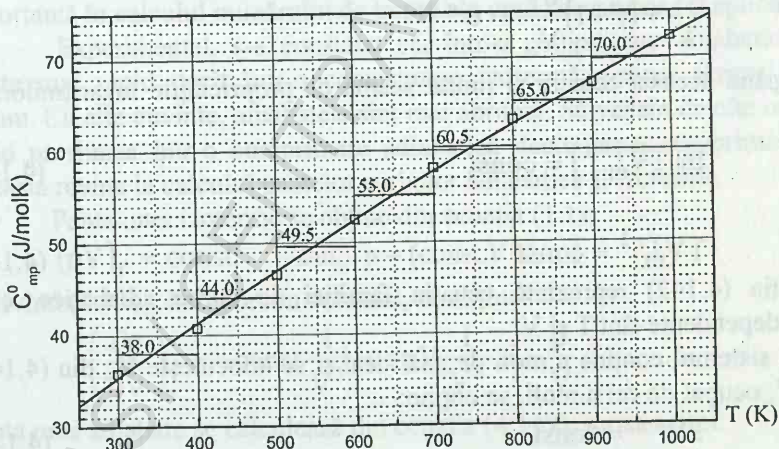


Fig. 4.13

4.6.4 Transformarea adiabatică

În condiții adiabatice (4.24) și (4.26),

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV$$

iau forma

$$dU_{ad} = \delta W_{ad} = (-p dV)_{ad} \quad (4.135)$$

sau

$$(C_v dT)_{ad} = (-p dV)_{ad} = (\delta W)_{ad} \quad (4.136)$$

de unde

$$dT/dV = -(p/C_v) \quad (4.137)$$

Pentru 1 mol de gaz perfect, înlocuind p din (4.137) cu $p = RT/V_m$, obținem:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_{mv}} \frac{dV}{V_m} \quad (4.138)$$

Raportul R/C_{mv} din (4.138) se substituie cu expresia obținută din relația lui Robert-Mayer (4.99) și ecuația (4.138) se transformă:

$$\frac{dT}{T} + \left(\frac{C_{mp}}{C_{mv}} - 1 \right) \frac{dV}{V_m} = 0 \quad (4.139)$$

Cu notația:

$$\frac{C_{mp}}{C_{mv}} = \gamma \quad (4.140)$$

unde γ reprezintă coeficientul de destindere adiabatic, ecuația (4.139) devine:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V_m} = 0$$

Integrând această ecuație și ținând seama de proprietățile logaritmilor, se obține:

$$\ln(TV_m^{\gamma-1}) = \text{const} \quad (4.141)$$

sau

$$TV_m^{\gamma-1} = \text{const} \quad (4.142)$$

Ecuația (4.142) reprezintă ecuația familiei de curbe adiabactice, când variabilele independente sînt T și V .

Dacă sistemul conține n moli de gaz ideal și se înlocuiește V_m din (4.142) cu volumul V , ocupat de cei n moli, se obține:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (4.143)$$

Desfășurat, (4.143) ia forma:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = \dots = T_n V_n^{\gamma-1} = \text{const} \quad (4.144)$$

Ecuația (4.143), sau scrisă sub forma (4.144), este prima ecuație a lui Poisson.

Ecuatii similare cu (4.143) se obțin și pentru variabilele V și p . Într-adevăr, înlocuind pe T din (4.142) cu expresia obținută din ecuația de stare scrisă pentru 1 mol, $T = pV_m/R$, se obține:

$$pV_m^\gamma = \text{const} \quad (4.145)$$

sau pentru n moli de gaz:

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (4.146)$$

și încă:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \dots = p_n V_n^\gamma = \text{const} \quad (4.147)$$

Ecuația (4.147) reprezintă cea de-a doua ecuație lui Poisson.

Fără a mai demonstra, redăm și expresia celei de-a treia ecuații a lui Poisson,

$$T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad (4.148)$$

Ecuația (4.148) mai poate fi scrisă și astfel:

$$T_1 p_1^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}} \quad (4.149)$$

sau

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (4.150)$$

Aceasta reprezintă cea de-a treia ecuație a lui Poisson și este extrem de importantă în calculul numărului de trepte ale unui compresor (v. aplicația 4.13).

Experimental, s-a constatat că, într-o comprimare adiabatică, presiunea crește mai rapid decât într-o comprimare izotermă, pentru aceeași variație de volum. Cu alte cuvinte, adiabatele sînt mai abrupte. Să vedem de cîte ori crește mai rapid presiunea într-o comprimare adiabatică decât într-o comprimare izotermă. Aceasta revine la calculul pantelor curbelor adiabatice și izoterme.

Panta unei izoterme se obține din ecuația (1.1):

$$(pV)_T = \text{const.} \quad \text{sau, } p = (\text{const.})/V \quad (4.151)$$

Derivînd (4.151), în raport cu volumul, se obține:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\text{const} \frac{1}{V^2} = -pV \frac{1}{V^2} = -\frac{p}{V} \quad (4.152)$$

Panta unei adiabate se calculează din ecuația (4.149), scrisă astfel:

$$p = \frac{\text{const}}{V^\gamma}$$

Procedînd ca mai sus, rezultă:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{ad}} = -\text{const} \frac{\gamma V^{\gamma-1}}{V^\gamma V^\gamma} = -pV^\gamma \frac{\gamma V^{\gamma-1}}{V^\gamma V^\gamma} = -\gamma \frac{p}{V} \quad (4.153)$$

Să observăm că panta adiabatei este de γ ori mai mare decât panta izotermei, deci adiabata este mai abruptă. Adiabatele Q_1 și Q_2 intersectează izotermele T_1 și T_2 ca în figura 4.14.

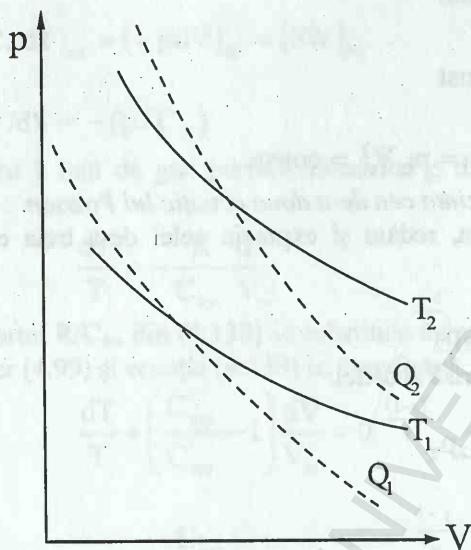


Fig. 4.14

Raportul dintre panta adiabatei și panta izotermei, pentru același punct, este egal chiar cu $\gamma = C_{mp} / C_{mv}$ deci cu raportul capacităților calorice:

$$\frac{(\text{tg}\alpha)_Q}{(\text{tg}\beta)_T} = \gamma = \frac{C_{mp}}{C_{mv}} = \frac{C_p}{C_v} \quad (4.154)$$

Din ecuația (4.153) scrisă astfel:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{ad} = -\frac{V}{\gamma p}$$

obținem:

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{ad} = \frac{1}{\gamma p}$$

Prin analogie cu coeficientul de compresibilitate izoterm, definit de (1.40):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

s-a definit și coeficientul de compresibilitate adiabatic:

$$\kappa_{ad} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{ad} = \frac{1}{\gamma p} = \frac{C_{mv}}{C_{mp} p} \quad (4.155)$$

Pentru gaze ideale, $\kappa_T = 1/p$ (v.aplicația 2.3). Înlocuind această expresie în (4.155), obținem:

$$\kappa_{ad} = \frac{C_{mv}}{C_{mp}} \kappa_T \quad (4.155)'$$

Lucrul de volum adiabatic, în cazul gazelor perfecte, se obține din (4.136), care pentru un mol devine:

$$C_{mv} dT = -pdV = \delta W_{ad} \quad (4.156)$$

sau

$$\delta W_{ad} = C_{mv} dT \quad (4.157)$$

După integrare, se obține:

$$W_{ad} = C_{mv} (T_f - T_i) \quad (4.158)$$

Expresia lucrului de volum adiabatic dată de (4.158) poate fi modificată dacă se înlocuiește C_{mv} cu relația obținută din ecuația lui Robert Mayer (4.99):

$$\frac{C_{mp} - C_{mv}}{C_{mv}} = \gamma - 1 = \frac{R}{C_{mv}}$$

sau

$$C_{mv} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (4.159)$$

Cu (4.159), ecuația (4.158) ia forma:

$$W_{ad,\xi} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_f - T_i) \quad (4.160)$$

Pentru n moli avem:

$$W_{ad,\xi} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_f - T_i) \quad (4.161)$$

și încă

$$W_{ad,\xi} = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1} \quad (4.162)$$

(vezi cazul general din 7.4.6)

Aplicația 4.11

Să se calculeze temperatura aerului comprimat în cilindrul unui motor Diesel, știind că raportul de compresie este de 20:1, iar temperatura cilindrului după destindere este de 400K.

Rezolvare:

Se aplică ecuația (4.144):

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

Pentru gaze biatomice, se poate considera $\gamma = (C_{mp}/C_{mv}) = 1,4$. Raportul de compresie este dat chiar de raportul $V_1/V_2 = 20$. Din ecuația de mai sus rezultă:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 400 \cdot 20^{0,4} = 1322K$$

4.6.5 Transformarea politropă

O transformare, riguros izotermă ($T=\text{const.}$) sau adiabetică ($Q=\text{const.}$), este aproape imposibilă. Întotdeauna sistemul adiabetic schimbă, oricât de puțin, căldură cu mediul exterior, sau temperatura sistemului nu se menține exact constantă. În aceste condiții se realizează o transformare politropă, caracterizată de ecuația de stare a politropei, care este de forma:

$$pV^m = \text{const} \quad (4.163)$$

În această ecuație, m ia valori cuprinse între 1 și γ , adică $1 \leq m \leq \gamma$. Pentru $m=1$, ecuația politropei se transformă în ecuația izotermei, iar pentru $m=\gamma$ se regăsește ecuația adiabatei. În general, așa cum s-a spus, m ia valori cuprinse între 1 și γ . Transformările politrope pot fi caracterizate de ecuații de aceeași structură ca și ecuația adiabatei, înlocuind γ cu m :

1. Astfel, lucrul de volum (4.160) pentru 1 mol este:

$$W = \frac{R}{m-1} (T_f - T_i) \quad (4.164)$$

sau, pentru n moli avem:

$$W = \frac{nR}{m-1} (T_f - T_i) \quad (4.165)$$

În diagrama p - V (fig. 4.18) curba politropă se situează între adiabată și izotermă. Suprafața hașurată reprezintă lucrul de volum corespunzător transformării politrope.

2. Efectul termic asociat unei transformări politrope se obține tot din ecuația generală (4.33) care, în absența reacțiilor chimice și pentru gaze perfecte, ia forma:

$$\delta Q_\xi = C_{mv} dT + p dV \quad (4.166)$$

sau, pentru transformări finite:

$$Q_\xi = \int_{T_i}^{T_f} C_{mv} dT + \int_{V_{mi}}^{V_{mf}} p dV \quad (4.167)$$

Ecuațiile de mai sus au fost scrise pentru un mol de gaz perfect. Dacă în (4.167) se înlocuiește presiunea din (4.163), se obține:

$$Q_\xi = C_{mv} (T_f - T_i) + \frac{\text{const}}{1-m} (V_{mf}^{1-m} - V_{mi}^{1-m}) \quad (4.168)$$

Se poate exprima efectul termic, Q_ξ , numai în funcție de temperatură. În acest scop se scrie ecuația politropei pentru un mol astfel:

$$pV_m^m = pV_m V_m^{m-1} = RTV_m^{m-1} = \text{const.} \quad (4.169)$$

sau

$$RT = \frac{\text{const}}{V_m^{m-1}} \Rightarrow \text{const} \cdot V_m^{1-m} = RT \quad (4.170)$$

încă

$$\text{const} \cdot V_{mi}^{1-m} = RT_i \quad (4.171)$$

și

$$\text{const} \cdot V_{mf}^{1-m} = RT_f \quad (4.172)$$

Înlocuind ultimele două ecuații în (4.168), avem:

$$Q_\xi = C_{mv}(T_f - T_i) + \frac{R}{1-m}(T_f - T_i) \quad (4.173)$$

Să observăm că în acest caz, adică în condiții reale, Q_ξ nu mai este zero.

O parte din căldura primită de sistem duce la mărirea energiei interne a acestuia (primul termen), iar o altă parte duce la executarea unui lucru de volum politrop.

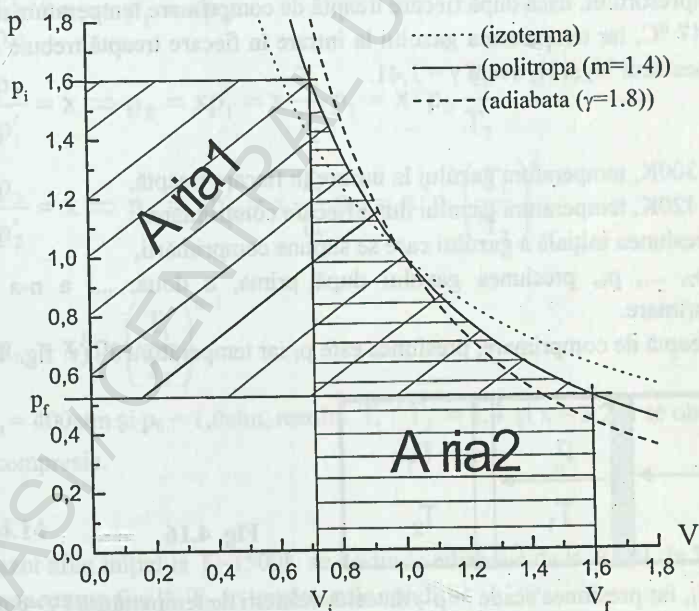


Fig. 4.15

Aplicația 4.12

Un mol de gaz biatomic cu $\gamma = 1,43$ și comportare perfectă este destins adiabatic, când temperatura scade de la $T = 700\text{K}$ la $T = 400\text{K}$. Se cere:

a) lucrul mecanic de expansiune executat de sistem.

b) raportul V_f/V_i .

Rezolvare

a) Lucrul executat de sistem într-o destindere adiabatică se realizează pe seama energiei interne. Din acest motiv, temperatura scade într-un astfel de proces. Pentru calculul lucrului adiabatic, aplicăm (4.160):

$$W_{\text{ad}} = \frac{R}{\gamma - 1} (T_f - T_i) = \frac{8,314}{0,43} (400 - 700) = -5,8 \cdot 10^3 \text{ J}$$

b) Raportul V_f/V_i se calculează din (4.147):

$$\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_i}{T_f} \Rightarrow \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{0,43} = 1,75$$

de unde

$$V_f/V_i = 3,67$$

Aplicația 4.13

Un amestec de N_2 și H_2 se comprimă de la 1,0atm la 400atm. Să se calculeze numărul de trepte ale compresorului, dacă după fiecare treaptă de comprimare temperatura nu trebuie să depășească 147°C , iar temperatura gazului la intrare în fiecare treaptă trebuie să fie de 27°C . Pentru amestecul N_2 și H_2 avem $\gamma = 1,41$.

Rezolvare

Notăm:

$T_1 = 300\text{K}$, temperatura gazului la intrare în fiecare treaptă,

$T_2 = 420\text{K}$, temperatura gazului după fiecare comprimare,

p_0 , presiunea inițială a gazului care se supune comprimării,

$p_1, p_2, \dots, p_n$, presiunea gazului după prima, a doua, ..., a n-a treaptă de comprimare.

După prima treaptă de comprimare, presiunea este p_1 iar temperatura T_2 (v. fig. 4.16).

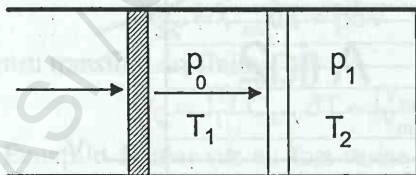


Fig. 4.16

Se răcește la T_1 , iar presiunea scade la p'_1 datorită scăderii de temperatură ($V = \text{const}$).

Conform legii lui Gay-Lussac, avem:

$$\frac{p'_1}{T_1} = \frac{p_1}{T_2} \Rightarrow p'_1 = \frac{T_1}{T_2} p_1 \quad \text{după prima răcire.}$$

De la p'_1 se comprimă la p_2 și apoi se răcește și presiunea devine p'_2 :

$$\frac{p'_2}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p'_2 = \frac{T_1}{T_2} p_2 \text{ etc.}$$

În ultima treaptă, a n-a, gazul intră cu presiunea p'_{n-1} . Deci,

$$\frac{p'_{n-1}}{T_1} = \frac{p_{n-1}}{T_2} \Rightarrow p'_{n-1} = \frac{T_1}{T_2} p_{n-1}$$

Deoarece temperatura gazului la intrare în fiecare treaptă este T_1 iar după comprimare este T_2 atunci $T_2/T_1 = \text{const}$ $\tan t$. La fel, raportul presiunilor la intrare și ieșire este constant.

Deci, conform cu (4.151)', avem:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_2}{p'_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_3}{p'_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \dots = \left(\frac{p_n}{p'_{n-1}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Substituind valorile lui T_2 și T_1 , se determină x .

$$x^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = x^{0,29} = \frac{420}{300} = 1,40 \Rightarrow x = 3,2$$

Acum determinăm numărul de trepte ale compresorului. Raportul presiunilor fiind constant, avem:

$$\frac{p_1}{p_0} = x \Rightarrow p_1 = x p_0$$

$$\frac{p_2}{p'_1} = x \Rightarrow p_2 = x p'_1 = x \frac{T_1}{T_2} p_1 = x^2 p_0 \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{p_3}{p'_2} = x \Rightarrow p_3 = x p'_2 = x \frac{T_1}{T_2} p_2 = x^3 p_0 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2$$

$\vdots$

$$p_n = x^n p_0 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{n-1}$$

Înlocuind $p_n = 400 \text{ atm}$ și $p_0 = 1,0 \text{ atm}$, rezultă $T_1/T_2 = 1,4$ și $x = 3,2$ și se obține $n = 6,8 \approx 7$ trepte de compresie.

Aplicația 4.14

Un mol de azot aflat inițial la $T_i = 1500 \text{ K}$ se destinde adiabetic de la $V_i = 6 \text{ L}$ la $V_f = 60 \text{ L}$. Să se calculeze temperatura finală, T_f , în următoarele condiții:

a) $\gamma = 1,4 = \text{const}$.

b) γ variază cu temperatura $\gamma = \gamma(T)$ deoarece $C_{mp}^0 = f(T)$.

Variația $C_{mp}^0 = f(T)$ este dată în tabelul de mai jos.

T(K)	1500	1000	900	800	700	600	500	400
C_{mp}^0 (J/molK)	34,85	32,7	32,1	31,43	30,76	30,11	28,58	29,25

Rezolvare

a) Din (4.146), $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ avem: $T_f = (V_i/V_f)^{\gamma-1} = 1500 \cdot (6/60)^{0,4} = 597,16\text{K}$

b) Din ecuația (4.142) obținem: $\frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T(\gamma-1)}$ (a)

sau

$$\ln \frac{V_f}{V_i} = -\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T(\gamma-1)} = \ln 10 = 2.303$$

Luînd în considerație că $C_{mp}^0 - C_{mv}^0 = R$ și $C_{mp}^0/C_{mv}^0 = \gamma$ și datele din tabelul de mai sus obținem următorul tabel de date:

T(K)	1500	1000	900	800	700	600	500	400
C_{mp}^0	26,536	24,386	23,786	23,116	22,446	21,796	20,266	20,936
γ	1,313	1,341	1,35	1,36	1,37	1,381	1,41	1,397
$\frac{10^3}{T(\gamma-1)}$	2,128	2,933	3,179	3,475	3,857	4,369	4,875	6,295
$-\int_{1500}^{T_f} \frac{dT}{T(\gamma-1)}$	0	-1,275	-----	-1,913	-----	-2,687	-3,151	-3,713

Integrala $-\int_{1500}^{T_f} \frac{dT}{T(\gamma-1)}$ se rezolvă din grafic. (v. fig. 4.17).

Din (b) găsim temperatura pentru care $-\int_{1500}^{T_f} \frac{dT}{T(\gamma-1)} = 2.303$

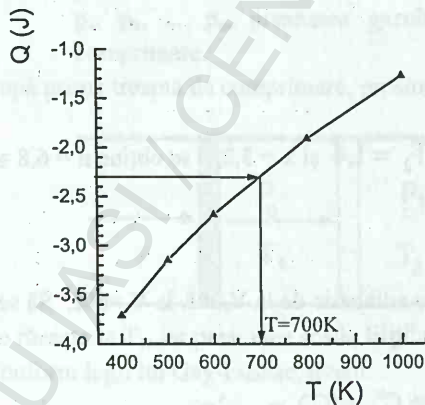


Fig. 4.17 a

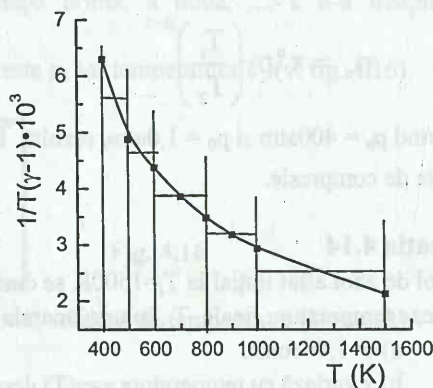


Fig. 4.17 b

5.1 Starea standard. Efectul termic standard

Termochimia este o aplicație a principiului I al termodinamicii la sisteme în care se desfășoară reacții chimice.

Termochimia studiază transformarea energiei chimice în energie termică și invers, în sisteme în care au loc reacții chimice.

Astăzi, se cunoaște că o reacție chimică presupune desfacerea legăturilor chimice dintre atomii sau fragmentele moleculare ce constituie reactanții și realizarea altor legături, cu formarea moleculelor de produși. Ruperea legăturilor se face cu aport de energie din mediu, iar formarea legăturilor se realizează, întotdeauna, cu degajare de energie, care este preluată de mediu.

Diferența dintre energia consumată la ruperea legăturilor chimice și energia degajată la formarea altora reprezintă tocmai efectul termic ce însoțește reacția.

Efectul termic al reacțiilor poate fi pozitiv sau negativ (fig.5.1).

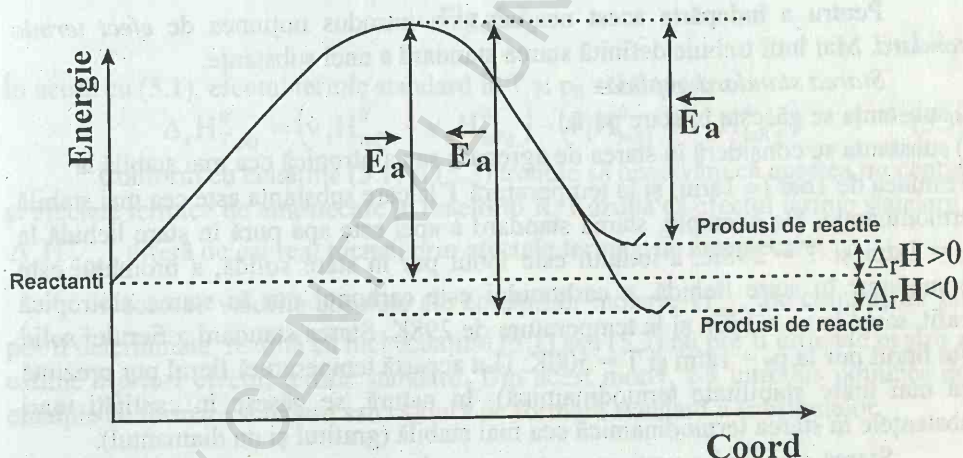


Fig.5.1

Dacă efectul termic este pozitiv, $\Delta_r H > 0$, reacțiile se numesc *endoterme* (produșii de reacție sînt mai bogați în energie decît reactanții). Dacă efectul termic este negativ, reacțiile se numesc *exoterme*, $\Delta_r H < 0$ (produșii sînt mai săraci în energie decît reactanții) (fig.5.1). În fig.5.1, E_a reprezintă energia de activare iar în abscisă avem coordonata de reacție.

Experimental, efectul termic al reacției se determină prin calorimetrie. Vasul de reacție și participanții la reacție formează sistemul.

Termostatul formează mediul cu care sistemul realizează schimbul de energie sub formă de căldură.

Bazele termochimiei au fost puse în secolul al XIX-lea de către Hess, Thomson, Berthelot, Kirchhoff etc.

În capitolul precedent, s-a găsit că efectul termic integral (pe scurt, efectul termic) al reacției, la T și V constante este dat de variația stoechiometrică a energiei interne (4.52)

$$Q_{T,V} = u_{T,V} = \Delta_r U_{T,V} = \sum_{i=1}^c \nu_i \bar{U}_i$$

iar la T și p constante, efectul termic integral este dat de variația stoechiometrică a entalpiei (4.75)

$$Q_{T,p} = h_{T,p} = \Delta_r H_{T,p} = \sum_{i=1}^c \nu_i \bar{H}_i$$

Deși ecuațiile (4.52) și (4.77) sînt riguros științifice, acestea nu pot fi utilizate la calculul *a priori* (teoretic) al efectelor termice $Q_{T,V}$ și $Q_{T,p}$, deoarece mărimile parțial molare $\bar{U}_i$ și $\bar{H}_i$, pentru același component i , diferă de la un sistem reactant la altul și, pentru același sistem, depinde de avansarea reacției (de compoziție).

Pentru a îndepărta acest neajuns, s-a introdus noțiunea de *efect termic standard*. Mai întîi trebuie definită starea standard a unei substanțe.

Starea standard implică:

- 1) substanța se găsește în stare pură,
- 2) substanța se consideră în starea de agregare sau alotropică cea mai stabilă la presiunea de 1 bar ($\approx 1 \text{ atm}$) și la temperatură T la care substanța este cea mai stabilă termodinamic. De exemplu, starea standard a apei este apa pură în stare lichidă la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și $T = 298 \text{ K}$, a iodului este iodul pur în stare solidă, a bromului este bromul pur în stare lichidă, a carbonului este carbonul pur în starea alotropică grafit, toate la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și la temperatura de 298 K . Starea standard a fierului solid este fierul pur la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și $T = 500 \text{ K}$. (La această temperatură fierul pur prezintă cea mai mare stabilitate termodinamică). În natură, se găsesc în cantități mari substanțele în starea termodinamică cea mai stabilă (grafitul și nu diamantul).

Starea standard a unui gaz este starea de substanță pură la presiunea $p_0 = 1 \text{ bar}$ (1 atm) și temperatura, T , la care gazul se comportă ideal.

Odată introdusă noțiunea de stare standard a substanțelor, se poate defini și efectul termic standard, $\Delta_r H_{T,p_0}^0$. Acesta reprezintă efectul termic al unei reacții care se realizează între substanțe în stare standard, cînd reacționează un număr de moli egali cu coeficienții stoechiometrici.

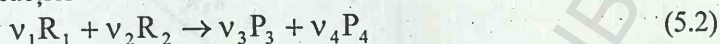
Superindicele "o" indică tocmai starea de substanță pură.

În acest caz, entalpiile parțial molare din (4.77) sînt înlocuite cu entalpiile molare ale compuşilor puri, H_{mi}^0 . Deci,

$$Q_{T,p0}^0 = \Delta_r H_{T,p0}^0 = \sum_{i=1}^c \nu_i H_{mi}^0 \quad (5.1)$$

Deoarece entalpiile molare ale participanților la reacție sînt constante, rezultă că efectul termic integral standard, întotdeauna, va fi egal cu cel diferențial.

Pentru a înțelege mai bine noțiunea de efect termic standard, presupunem că pentru realizarea reacției



fiecare reactant R_1 și R_2 se găsește în vase separate înainte de reacție (fig.5.2).

În reactorul R are loc reacția (5.2) și apoi produșii rezultați, P_3 și P_4 , sînt separați.

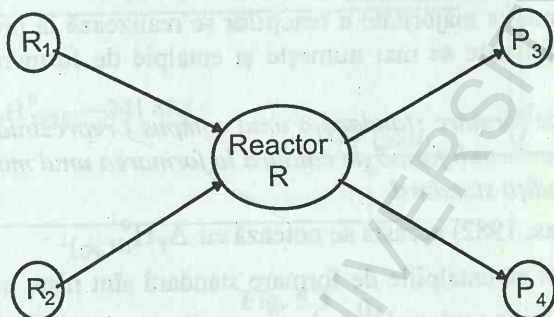


Fig. 5.2

În acord cu (5.1), efectul termic standard la T și $p_0 = 1 \text{ atm}$ este:

$$\Delta_r H_{T,p0}^0 = (\nu_3 H_{mP_3}^0 + \nu_4 H_{mP_4}^0) - (\nu_1 H_{mR_1}^0 + \nu_2 H_{mR_2}^0) \quad (5.3)$$

Conform cu ecuațiile (5.1) și (5.3) trebuie să observăm că acestea nu conțin și efectele termice de amestecare în reactorul R. Rezultă că efectul termic standard, $\Delta_r H_{T,p0}^0$, diferă de cel real tocmai prin efectele termice de amestecare.

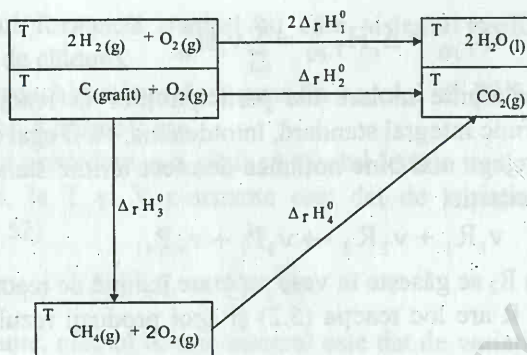
Deoarece valorile absolute ale entalpiilor molare, H_{mi}^0 , ale compușilor nu pot fi determinate, rezultă că nici ecuațiile (5.1) sau (5.3) nu pot fi utilizate pentru a estima *a priori* efectul termic standard. Din acest motiv, s-a introdus noțiunea de entalpie de formare standard sau căldură de formare standard a substanțelor.

5.2 Entalpia de formare standard

Pentru a introduce noțiunea de entalpie de formare standard, se consideră următorul set de reacții, dat în diagrama de mai jos. Din această diagramă rezultă:

$$\Delta_r H_4^0 = 2\Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_3^0 \quad (5.4)$$

Să observăm că $\Delta_r H_1^0$, $\Delta_r H_2^0$ și $\Delta_r H_3^0$ reprezintă tocmai efectele termice standard ce însoțesc reacțiile de formare a unui mol de $H_2O_{(l)}$, a unui mol de $CO_{2(g)}$ și respectiv a unui mol de $CH_{4(g)}$ din elementele componente în stare pură, la temperatura T și presiunea p_0 .



Deoarece marea majoritate a reacțiilor se realizează la presiune constantă, efectul termic de formare se mai numește și entalpie de formare sau căldură de formare.

Entalpia de formare standard a unui compus i reprezintă energia care se degajă sau se absoarbe sub formă de căldură la formarea unui mol, din elementele componente, în condiții standard.

După IUPAC (Texas, 1982) aceasta se notează cu $\Delta_f H_{i(T,p_0)}^0$.

De subliniat că entalpiile de formare standard sînt niște mărimi relative și nu absolute ca entalpiile molare H_{mi}^0 ale compușilor puri. Din definiția de mai sus rezultă că entalpiile de formare ale elementelor, în starea standard considerată, sînt zero. De exemplu, dacă reacția de formare a apei din elementele componente se realizează la $T = 298\text{K}$ și $p_0 = 1\text{atm}$, entalpiile de formare ale elementelor $H_{2(g)}$ și $O_{2(g)}$ sînt zero în aceste condiții. Dacă reacția de formare a apei se realizează la $T = 2000\text{K}$ și $p_0 = 1\text{atm}$, entalpiile de formare ale elementelor sînt, de asemenea, zero, însă, evident, $\Delta_f H_{H_2O(298K)}^0 \neq \Delta_f H_{H_2O(2000K)}^0$.

Întrucît entalpiile de formare variază cu temperatura, prin convenție IUPAC, acestea sînt determinate și tabelate la $T = 298\text{K}$ și $p_0 = 1\text{atm}$, pentru a fi utilizate în practică. Numai în aceste condiții se poate spune că entalpia de formare a elementelor este zero. La $T = 2000\text{K}$, entalpiile de formare ale $H_{2(g)}$ și $O_{2(g)}$ sînt:

$$\Delta_f H_{H_2(2000K)}^0 = \int_{298}^{2000} C_{mpH_2}^0 dT = 52,94\text{kJ}$$

respectiv,

$$\Delta_f H_{O_2(2000K)}^0 = \int_{298}^{2000} C_{mpO_2}^0 dT = 59,21\text{kJ}.$$

Acest aspect este bine reliefat în diagrama din fig. 5.3 și în ecuația lui Kirchhoff (v.5.22).

S-ar putea face următoarea analogie: energia potențială a oricărui corp la suprafața Pămîntului este zero, atît la nivelul mării cît și pe un munte ($E_p = mgh$).

Însă, aducerea corpului de la nivelul mării pe suprafața muntelui necesită

un consum de energie. În cazul discutat, aducerea H_2 și O_2 de la $T = 298K$ la $T = 2000K$ a necesitat energiile date de integralele de mai sus.

Dacă elementele se găsesc în mai multe stări alotropice la $T = 298K$ și $p_0 = 1 \text{ atm}$, se alege starea cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic.

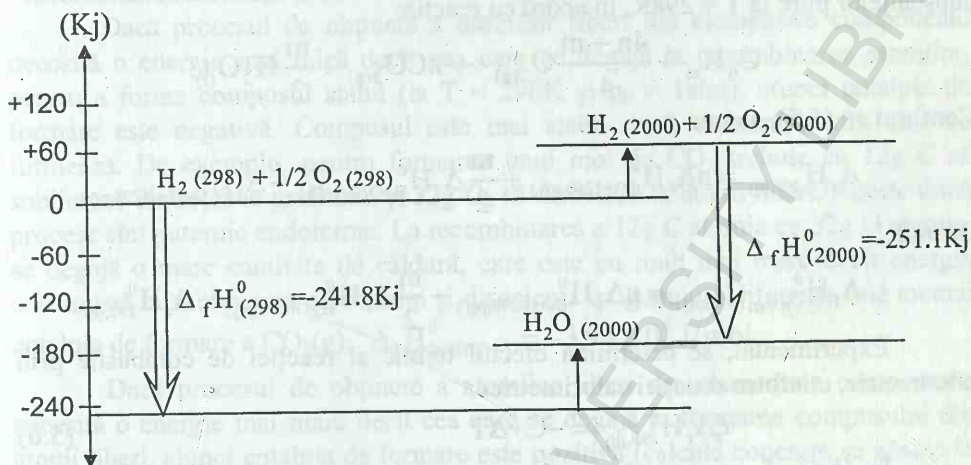


Fig. 5.3

Din ecuația algebrică (5.4), rezultă o concluzie de cea mai mare importanță pentru termochimie și anume:

Efectul termic standard al unei reacții este dat de diferența dintre suma entalpiilor de formare standard ale produșilor și suma entalpiilor de formare standard ale reactanților,

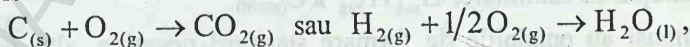
$$\Delta_r H_{298, p_0}^0 = \sum_{i=1}^c \nu_i \Delta_f H_{i(298, p_0)}^0 \quad (5.5)$$

Dacă entalpiile de formare se determină experimental nu la $T = 298K$, ci la temperatura T atunci efectul termic standard, la aceasta temperatură, ar fi dat de:

$$\Delta_r H_{T, p_0}^0 = \sum_{i=1}^c \nu_i \Delta_f H_{i(T, p_0)}^0 \quad (5.5)$$

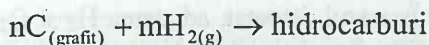
Deci, în locul entalpiilor molare absolute, care se găsesc în (5.1) sau în (5.3), în ecuația (5.5) sau (5.5) figurează entalpiile de formare standard care se determină experimental cu suficientă precizie la orice temperatură.

Dacă elementele chimice dau naștere la un singur compus, ca în cazul reacțiilor:



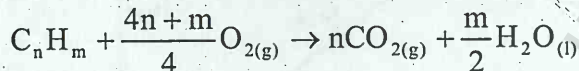
determinarea entalpiilor de formare se realizează direct. Dacă din aceleași elemente rezultă mai mulți produși de reacție, în aceleași condiții de T și p , atunci determinarea entalpiilor de formare ale compușilor se determină pe căi indirecte.

De exemplu, în reacția dintre carbon și hidrogen:



rezultă un număr imens de hidrocarburi (saturate, nesaturate, cu dublă sau triplă legătură, aromatice etc.).

Entalpia de formare, în astfel de cazuri, se determină prin combustia substanțelor pure la $T = 298K$, în acord cu reacția:



Conform cu (5.5), avem:

$$\Delta_f H_{298,p0}^0 = n\Delta_f H_{CO_2(298,p0)}^0 + \frac{m}{2} \Delta_f H_{H_2O(298,p0)}^0 - \Delta_f H_{C_n H_m(298,p0)}^0$$

De unde,

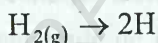
$$\Delta_f H_{C_n H_m(298,p0)}^0 = n\Delta_f H_{CO_2(298,p0)}^0 + \frac{m}{2} \Delta_f H_{H_2O(298,p0)}^0 - \Delta_f H_{298,p0}^0$$

Experimental, se determină efectul termic al reacției de combustie prin calorimetrie, conform ecuației calorimetrice:

$$\xi \Delta_f H_{298,p0}^0 = -C \cdot \Delta T \quad (5.6)$$

În (5.6), ξ reprezintă avansarea reacției, C este capacitatea calorică a instalației calorimetrice, iar ΔT este variația temperaturii datorită combustiei a $\xi = (n_i - n_{oi}) / \nu_i$ moli de hidrocarbură.

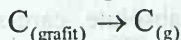
De menționat că entalpiile de formare standard ale atomilor liberi obținute din elemente sînt diferite de zero. De exemplu, entalpia de formare a hidrogenului atomic conform reacției



este

$$\Delta_f H_{H(298)}^0 = \frac{\Delta_{dis} H_{H_2(298)}^0}{2} = 213,43 \text{ kJ/mol}$$

unde $\Delta_{dis} H_{H_2(298)}^0$ reprezintă entalpia de disociere sau energia de disociere a legăturii $H - H$. De asemenea, entalpia de formare a carbonului atomic din grafit:



este

$$\Delta_f H_{C(g)(298)}^0 = 717,17 \text{ kJ/mol}$$

care reprezintă entalpia de sublimare, $\Delta_{sub} H_{298}^0$ a $C_{(\text{grafit})}$.

Unii compuși au entalpiile de formare standard negative, alții pozitive.

Acest lucru se poate explica astfel: marea majoritate a elementelor, la $T = 298K$ și $p_0 = 1 \text{ atm}$, se găsesc fie în stare solidă, cristalizate în rețele atomice (C , S , I_2) sau metalice (Na , Fe , etc.), fie sub formă lichidă (Br_2) sau molecule gazoase

(H₂, O₂, N₂, etc.). Însă, obținerea oricărui compus din elementele componente decurge prin două etape:

- disocierea moleculelor elementelor gazoase în atomi liberi sau sublimare (grafit, iod etc) sau vaporizarea urmată de disociere (bromul lichid) și
- recombinația atomilor pentru a forma compuşii stabili.

Dacă procesul de obținere a atomilor liberi din elementele componente necesită o energie mai mică decât cea care se degajă la recombinația atomilor, pentru a forma compusul stabil (la $T = 298\text{K}$ și $p_0 = 1\text{atm}$), atunci entalpia de formare este negativă. Compusul este mai stabil decât elementele din care se formează. De exemplu, pentru formarea unui mol de CO₂ trebuie ca 12g C să sublimeze din rețeaua grafitului și 32g O₂ să disocieze în atomi liberi. Aceste două procese sînt puternic endoterme. La recombinația a 12g C atomic cu 32g O atomic, se degajă o mare cantitate de căldură, care este cu mult mai mare decât energia consumată la sublimarea carbonului și disocierea oxigenului. Diferența este tocmai entalpia de formare a CO₂(g), $\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) = -3,94 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$.

Dacă procesul de obținere a atomilor liberi din elementele componente necesită o energie mai mare decât cea care se degajă la formarea compusului din atomi liberi, atunci entalpia de formare este pozitivă (calculare concrete se găsesc la determinarea entalpiilor de reacție din energii de legătură). În acest caz, compusul este mai puțin stabil decât elementele din care se formează.

Entalpiile de formare reprezintă o măsură a stabilității termodinamice a compuşilor chimici.

Compuşii cu entalpii de formare negative sînt mai stabili decât elementele componente. La formarea acestora din elementele respective se degajă energie.

Compuşii cu entalpii de formare pozitive sînt mai puțin stabili; aceştia sînt mai bogați în energie decât elementele componente și deci mai reactivi.

Aplicația 5.1

Formula moleculară C₄H₆ prezintă patru izomeri aciclici. Se cere:

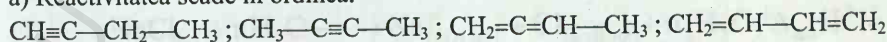
a) Luînd în considerație starea de hibridizare a orbitalilor atomilor de C din acești compuși și poziția legăturilor multiple, să se ordoneze cei patru izomeri în ordinea descrescătoare a reactivității.

b) Fiecare izomer se găsește în cîte un recipient R₁, R₂, R₃, R₄. Determinîndu-se entalpiile de formare (kJ/mol) pentru fiecare izomer din recipientul respectiv, s-au găsit valorile:

$\Delta_f H_{R_1}^0 = + 148,02$; $\Delta_f H_{R_2}^0 = + 125,22$; $\Delta_f H_{R_3}^0 = + 166,14$ și $\Delta_f H_{R_4}^0 = + 111,94$. Pe baza acestor valori identificați izomerul din fiecare recipient.

Rezolvare

a) Reactivitatea scade în ordinea:



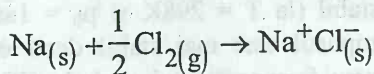
b) Cu cît entalpia de formare este mai pozitivă (compusul este mai bogat în energie) cu atît compusul este mai reactiv, mai instabil. Pe baza valorilor entalpiilor de formare avem: în

recipientul R₃ se găsește butina-1, în recipientul R₁ se găsește butina -2, în recipientul R₂ se găsește 1,2butadiena, în recipientul R₄ se găsește 1,3 butadiena.

5.2.1 Entalpia de formare a compușilor ionici solizi

Ciclul Haber-Born

Experimental, obținerea NaCl_(s) se realizează direct din elemente, conform reacției globale:



Acastă reacție este puternic exotermă, $\Delta_f H_{\text{NaCl}_{(s)}}^0 = -411,0 \text{ kJ/mol}$.

Formarea unui compus cu o rețea ionică, din elementele componente în stare standard, presupune mai multe etape elementare. De exemplu, formarea NaCl_(s) din elemente include următoarele etape:

- (1) $\text{Na}_{(s)} \xrightarrow{\text{sublimarea}} \text{Na}_{(g)}; \Delta_{\text{sub}} H^0 = 107,32 \text{ kJ/mol}$
- (2) $\frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \xrightarrow{\text{disocierea}} \text{Cl}_{(g)}; \frac{1}{2}\Delta_{\text{dis}} H^0 = 121,68 \text{ kJ/mol}$
- (3) $\text{Na}_{(g)} - e^- \xrightarrow{\text{ionizarea}} \text{Na}_{(g)}^+; \Delta_{\text{ion}} H^0 = 498,3 \text{ kJ/mol}$
- (4) $\text{Cl}_{(g)} + e^- \xrightarrow{\text{captare}} \text{Cl}_{(g)}^-; \Delta_e H^0 = -351,2 \text{ kJ/mol}$
- (5) $\text{Na}_{(g)}^+ + \text{Cl}_{(g)}^- \xrightarrow{\text{formarea rețelei}} \text{Na}^+\text{Cl}_{(s)}^-; \Delta H_L^0 = -787,2 \text{ kJ/mol}$
- (6) $\text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{Na}^+\text{Cl}_{(s)}^-; \Delta_f H_{\text{NaCl}_{(s)}}^0 = ?$

$$\Delta_f H_{\text{NaCl}_{(s)}}^0 = \Delta_{\text{sub}} H^0 + \frac{1}{2}\Delta_{\text{dis}} H^0 + \Delta_{\text{ion}} H^0 + \Delta_e H^0 + \Delta H_L^0 =$$

$$= 107,32 + 121,68 + 498,3 - 351,2 - 787,2 = -411,1 \text{ kJ/mol}$$

La formarea rețelei cristaline, din ionii gazoși, se degajă o energie, numită entalpie de rețea, ΔH_L^0 .

Reacțiile elementare de mai sus pot fi redată sub forma unei diagrame ca cea de mai jos:

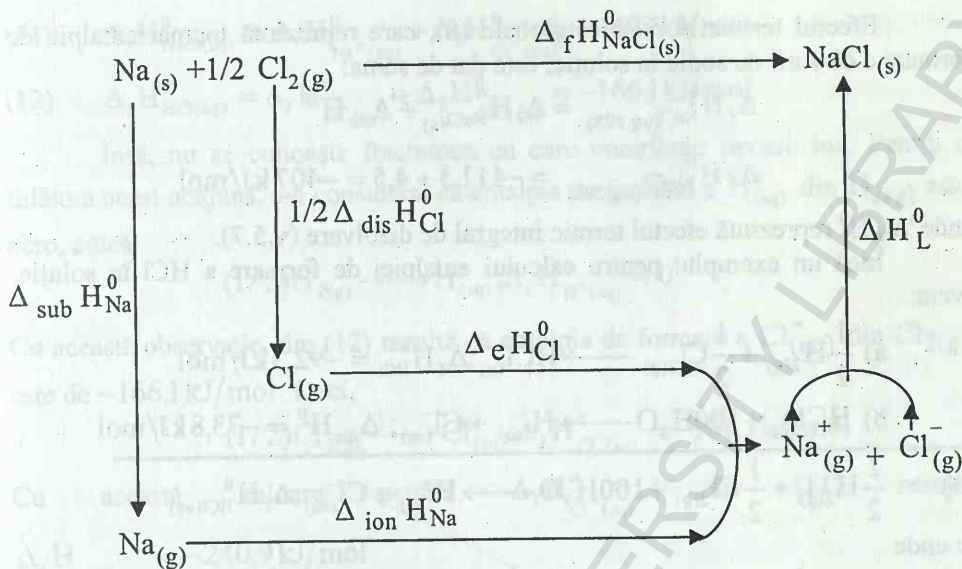


Fig. 5.4

De cele mai multe ori, entalpiile de formare ale compușilor cu rețea ionică se determină experimental, direct din elemente, iar din bilanțul energetic global, conform reacțiilor (1) - (5) sau din diagramă, se determină entalpia de rețea ΔH_L^0 , o mărime extrem de importantă, care explică formarea rețelei ionice. Într-adevăr,

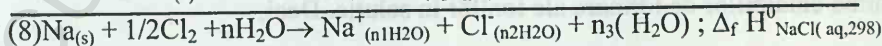
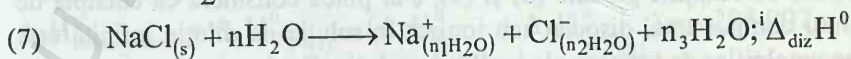
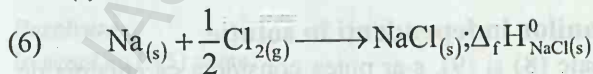
$$\Delta H_L^0 = \Delta_f H_{\text{NaCl(s)}}^0 - \left(\Delta_{\text{sub}} H^0 + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dis}} H^0 + \Delta_{\text{ion}} H^0 + \Delta_e H^0 \right) = -787,2 \text{ kJ/mol}$$

Dacă nu ar exista această energie de rețea, nu s-ar forma nici măcar perechea de ioni Na^+ și Cl^- , așa cum rezultă din bilanțul energetic al proceselor (3) și (4):

$$\Delta H^0 = \Delta_{\text{ion}} H^0 + \Delta_e H^0 = +147,1 \text{ kJ}$$

5.2.2 Entalpia de formare a compușilor în soluție

Multe reacții se desfășoară în soluție. În acest caz, pentru calculul *a priori* al efectului termic al unei reacții în soluție, trebuie să se cunoască entalpiile de formare ale compușilor în aceste condiții. De exemplu, pentru calcularea $\Delta_f H_{\text{NaCl(aq)}}^0$, la reacția globală (6) se mai adaugă și procesul de dizolvare a NaCl(s) . Deci,



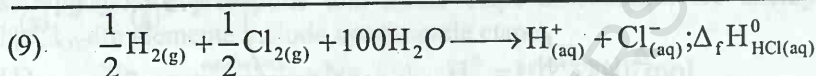
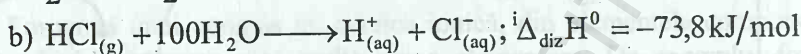
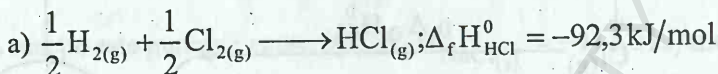
Efectul termic al reacției globale (8), care reprezintă tocmai entalpia de formare a clorurii de sodiu în soluție, este dat de suma:

$$\Delta_f H_{\text{NaCl(aq,298)}}^0 = \Delta_f H_{\text{NaCl(s)}}^0 + {}^i\Delta_{\text{diz}} H^0$$

$$\Delta_f H_{\text{NaCl(aq,298)}}^0 = -411,5 + 4,5 = -407 \text{ kJ/mol}$$

unde ${}^i\Delta_{\text{diz}} H^0$ reprezintă efectul termic integral de dizolvare (v.5.7).

Încă un exemplu: pentru calculul entalpiei de formare a HCl în soluție, avem:



de unde

$$(10) \quad \Delta_f H_{\text{HCl(aq,298)}}^0 = \Delta_f H_{\text{HCl}}^0 + {}^i\Delta_{\text{diz}} H^0 = -92,3 - 73,8 = -166,1 \text{ kJ/mol}$$

În general, pentru calculul entalpiei de formare a unui compus în soluție, se iau în considerație etapele:

a) formarea compusului pur din elemente, cu $\Delta_f H_{i(298)}^0$

b) dizolvarea compusului într-un solvent adecvat, cu ${}^i\Delta_{\text{diz}} H_{298(i)}^0$

și deci

$$\Delta_f H_{i(\text{aq,298)}}^0 = \Delta_f H_{i(298)}^0 + {}^i\Delta_{\text{diz}} H_{i(298)}^0 \quad (5.7)$$

Deoarece concentrațiile soluțiilor care participă la reacții în fază lichidă variază de la caz la caz, entalpiile de formare a substanțelor în soluție nu sînt tabelate. În fiecare caz, trebuie să se determine efectul termic integral de dizolvare, ${}^i\Delta_{\text{diz}} H^0$, cunoscînd numărul de moli de solvent. Acest efect termic se adaugă la entalpia de formare standard. În astfel de condiții, efectul termic al unei reacții chimice în soluție, luînd în considerație (5.7), este dat de:

$$\Delta_r H_{(\text{aq,298)}}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \sum v_i {}^i\Delta_{\text{diz}} H_{298}^0 \quad (5.8)$$

sau

$$\Delta_r H_{(\text{aq,298)}}^0 = \sum v_i \Delta_f H_{i(298)}^0 + \sum v_i {}^i\Delta_{\text{diz}} H_{298(i)}^0 \quad (5.9)$$

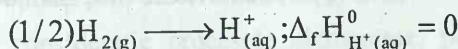
5.2.3 Entalpia de formare a ionilor independenți în soluție

În acord cu reacțiile globale (8) și (9), s-ar putea considera că entalpia de formare a unui compus total disociazat sau ionizat în soluție de diluție infinită este dată de suma entalpiilor de formare ale ionilor în soluție. Deci,

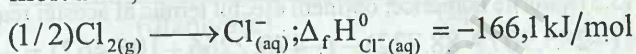
$$(11) \quad \Delta_f H_{\text{NaCl(aq)}}^0 = \Delta_f H_{\text{Na}^+(\text{aq})}^0 + \Delta_f H_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^0 = -407 \text{ kJ/mol}$$

$$(12) \quad \Delta_f H_{\text{HCl(aq)}}^0 = \Delta_f H_{\text{H}^+(\text{aq})}^0 + \Delta_f H_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^0 = -166,1 \text{ kJ/mol}$$

Însă, nu se cunoaște fracțiunea cu care contribuie fiecare ion. Pentru a înlătura acest neajuns, s-a considerat că entalpia de formare a $\text{H}^+(\text{aq})$ din $\text{H}_2(\text{g})$ este zero, adică



Cu această observație, din (12) rezultă că entalpia de formare a $\text{Cl}^-(\text{aq})$ din $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ este de $-166,1 \text{ kJ/mol}$. Deci,



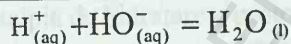
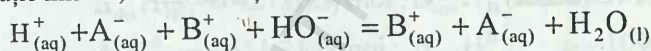
Cu această valoare pentru $\Delta_f H_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^0$, din (11) rezultă $\Delta_f H_{\text{Na}^+(\text{aq})}^0 = -240,9 \text{ kJ/mol}$.

Din astfel de combinații se pot calcula entalpiile multor ioni în soluție. Iată câteva valori în kJ/mol :

ioni	H^+	Na^+	Cu^{2+}	Al^{3+}	HO^-	Cl^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}
$\Delta_f H_{\text{ion(aq)}}^0$	0	-240,9	64,8	-531	-230	166,1	-909,3	-1277,3

Aplicația 5.2

La reacția de neutralizare dintre un acid tare, HA, și o bază tare, BOH, în soluție apoasă de diluție infinită, are loc reacția:



În acord cu această reacție, rezultă că, de fapt, reacția se desfășoară numai între protonul hidratat și hidroxilul hidratat.

Cunoscând entalpiile de formare: $\Delta_f H_{\text{H}^+(\text{aq})}^0 = 0$; $\Delta_f H_{\text{HO}^-(\text{aq})}^0 = -230,0 \text{ kJ/mol}$;

și $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 = -285,907 \text{ kJ/mol}$, să se calculeze efectul termic de neutralizare.

Rezolvare

În acord cu (5.5) avem:

$$\Delta_r H_{(\text{neutralizare})}^0 = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 - (\Delta_f H_{\text{H}^+(\text{aq})}^0 + \Delta_f H_{\text{HO}^-(\text{aq})}^0) = -285,907 - (0 - 230,0) = -55$$

Aplicația 5.3

Să se calculeze:

a) efectul termic al reacției dintre un acid slab, de exemplu HCN, și o bază tare, NaOH, în soluție de diluție infinită.

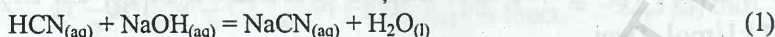
b) efectul termic al reacției de ionizare a HCN.

Se dau entalpiile de formare în soluție a fiecărui participant la reacție, în kJ/mol:

-285,907; - 88,722; - 470,2266; + 105,462 respectiv pentru: $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$; $\text{NaCN}_{(aq)}$; $\text{NaOH}_{(aq)}$ și $\text{HCN}_{(aq)}$.

Rezolvare

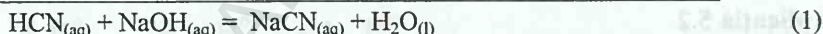
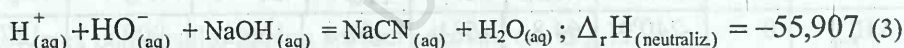
Deoarece HCN nu este total ionizat reacția se scrie astfel:



Înlocuind în (5.5) valorile numerice, obținem efectul termic al acestei reacții:

$$\Delta_r H_1^0 = (-285,907 - 88,722) - (-470,2266 + 105,462) = -10,50 \text{ kJ}$$

Observăm că efectul termic în acest caz este mai mic decât cel care corespunde reacției de neutralizare dintre un acid tare și o bază tare (- 55,907 kJ), deși reacția (1) este totală. Într-adevăr, inițial HCN este foarte puțin ionizat, dar, pe măsură ce reacționează HO^- cu H^+ , o parte din energia care se degajă este utilizată pentru ionizarea altor molecule de HCN s.a.m.d., pînă cînd s-a consumat tot HCN. Rezultă că reacția (1) are loc în două etape și anume:

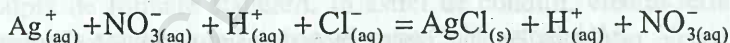


Adunînd (2) cu (3) s-a obținut (1) și deci

$$\Delta_r H_{(\text{ionizare})}^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_r H_{(\text{neutraliz.})} = -10,50 - (-55,907) = 45,407 \text{ kJ}$$

Aplicația 5.4

Să se calculeze efectul termic al reacției,



cunoscînd entalpiile de formare ale speciilor participante la reacție:

+ 105,587; -167,200; -127,098 respectiv pentru: $\text{Ag}_{(aq)}^+$; $\text{Cl}_{(aq)}^-$; $\text{AgCl}_{(s)}$.

Rezolvare

În acord cu (5.5) avem:

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H_{\text{AgCl}(s)}^0 - (\Delta_f H_{\text{Ag}^+(aq)}^0 + \Delta_f H_{\text{Cl}^-(aq)}^0) = -127,098 - 105,587 + 167,2 =$$

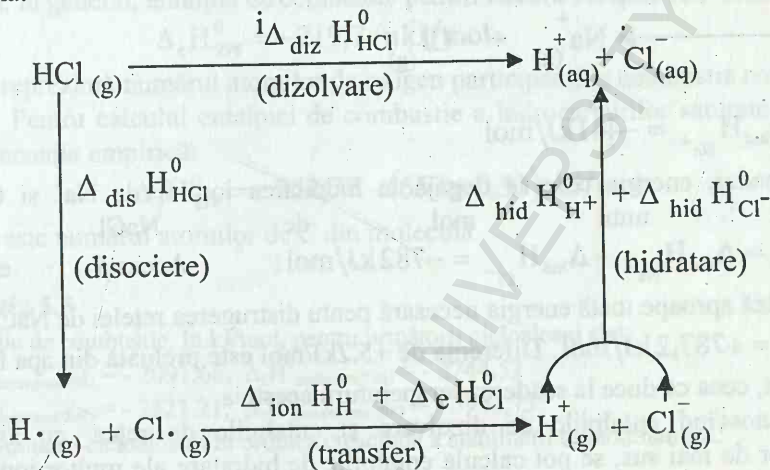
$$-68,444 \text{ kJ}$$

5.2.4 Entalpia de hidratare a ionilor independenți

Cunoașterea entalpiilor de hidratare a ionilor independenți este extrem de importantă pentru înțelegerea, din punct de vedere energetic, a dizolvării compușilor solizi (distrugerea rețelei cristaline) sau a moleculelor cu legături covalente ce pun în libertate ioni (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 etc.).

Pentru început, ne propunem să găsim entalpiile de hidratare ale ionilor $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ și $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ obținuți prin dizolvarea $\text{HCl}(\text{g})$ în apă.

Luând în considerație procesele elementare, putem elabora următoarea diagramă:



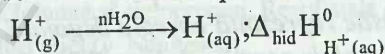
Se cunosc:

$$i\Delta_{\text{diz}} H_{\text{HCl}(100\text{H}_2\text{O})}^0 = -73,8 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta_{\text{dis}} H_{\text{HCl}}^0 = 427,8 \text{ kJ/mol}; \Delta_{\text{ion}} H_{\text{H}}^0 = 1280,19 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_e H_{\text{Cl}}^0 = -351,2 \text{ kJ/mol}; \Delta_{\text{hid}} H_{\text{H}^+(\text{aq})}^0 = -1090 \text{ kJ/mol}$$

Entalpia de hidratare a protonului conform procesului,

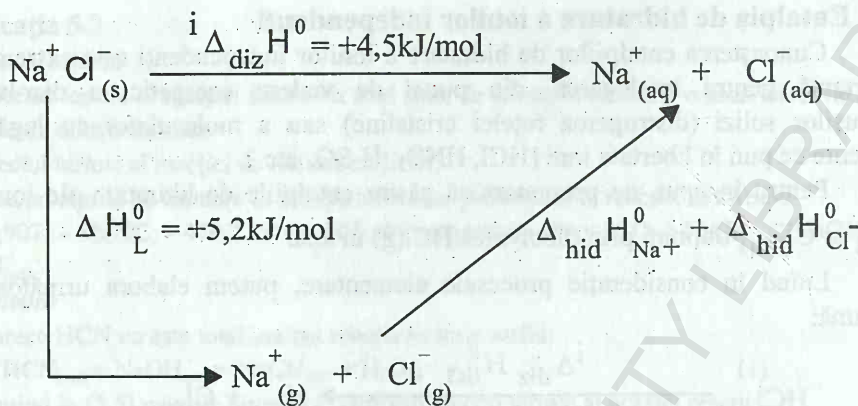


a fost determinată din energia de fixare a protonului pe clustere mici de molecule de apă. Din diagrama de mai sus avem:

$$\Delta_{\text{hid}} H_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^0 = i\Delta_{\text{diz}} H_{\text{HCl}(\text{aq})}^0 - (\Delta_{\text{dis}} H_{\text{HCl}}^0 + \Delta_{\text{ion}} H_{\text{H}}^0 + \Delta_e H_{\text{Cl}}^0 + \Delta_{\text{hid}} H_{\text{H}^+(\text{aq})}^0)$$

$$= -341 \text{ kJ/mol}$$

Cunoscînd $\Delta_{\text{hid}} H_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^0$, se poate calcula $\Delta_{\text{hid}} H_{\text{Na}^+}^0$ conform diagramei:



$$\Delta_{\text{hid}} H_{\text{Na}^+} = -441 \text{ kJ/mol}$$

Așadar, energia care se degajă la hidratarea ionilor de Na^+ și Cl^- , la dizolvarea unui mol de NaCl este: $\Delta_{\text{hid}} H_{\text{NaCl}} = \Delta_{\text{hid}} H_{\text{Na}^+} + \Delta_{\text{hid}} H_{\text{Cl}^-} = -782 \text{ kJ/mol}$. Această energie compensează aproape toată energia necesară pentru distrugerea rețelei de NaCl , care este $\Delta H_L^0 = +787,2 \text{ kJ/mol}$. Diferența de $+5,2 \text{ kJ/mol}$ este preluată din apa în care s-a dizolvat, ceea ce duce la scăderea temperaturii acesteia.

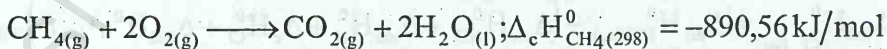
Cunoscând entalpiile de dizolvare și entalpiile de rețea, cu ajutorul diagramelor de mai sus, se pot calcula entalpiile de hidratare ale multor ioni. Iată câteva valori:

ionul	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Sc^{3+}	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\Delta_{\text{hid}} H^0$ (kJ/mol)	-518,9	-441	-322	-1925	-1360	-2640	-506	-341	-325	-293

5.3 Entalpia de combustie standard

Entalpia de combustie reprezintă energia degajată, sub formă de căldură, la arderea completă a unui mol de compus, la $T = 298 \text{ K}$ și $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Se notează cu $\Delta_c H_{i(298)}^0$ și se exprimă în J/mol. De exemplu,



Deoarece combustia solidelor se realizează cu ajutorul bombei calorimetrice, arderea are loc la volum constant și experimental se determină variația energiei interne în procesul de combustie, $\Delta_c U_{i(298)}^0$. Conform cu (4.106),

$$\Delta_c H_{i(298)}^0 = \Delta_c U_{i(298)}^0 + \sum v_i RT; \quad (i=1, c)$$

se poate calcula entalpia de combustie a unui compus.

Cunoașterea entalpiilor de combustie a substanțelor permite obținerea de informații asupra structurii compusului respectiv. Cu cât entalpia de combustie este mai negativă cu atât stabilitatea aceluia compus este mai mică. De exemplu, dintre doi izomeri, unul cu legături duble conjugate și celălalt cu legături duble izolate, cel cu legături duble izolate are entalpia de combustie mai mare (mai negativă) și este mai instabil, mai reactiv. De asemenea, valorile entalpiilor de combustie sînt în perfect acord cu teoria tensiunii în cicluri mici (v. aplicația 5.2 și Nenițescu).

Deoarece cunoașterea entalpiilor de combustie este foarte importantă, s-au stabilit cîteva reguli empirice de determinare a acestora. De exemplu, Thornton arată că, în general, entalpia de combustie pentru fiecare compus este dată de:

$$\Delta_c H_{298}^0 = -219,7 \cdot n \text{ kJ/mol} \quad (5.10)$$

unde n reprezintă numărul atomilor de oxigen participanți la combustia completă.

Pentru calculul entalpiei de combustie a hidrocarburilor saturate normale, s-a dat ecuația empirică:

$$\Delta_c H_{298}^0 = -252,77 - (657 \pm 0,33) n \text{ kJ/mol}$$

unde n este numărul atomilor de C din moleculă.

Aplicația 5.5

Entalpiile de combustie, în kJ/mol, pentru următorii cicloalcani sînt:

$$\Delta_c H_{\text{ciclopropan}(298)}^0 = -2091,66; \quad \Delta_c H_{\text{ciclobutan}(298)}^0 = -2744,52$$

$$\Delta_c H_{\text{ciclopentan}(298)}^0 = -3321,21; \quad \Delta_c H_{\text{ciclohexan}(298)}^0 = -3952,73$$

Să se ordoneze cicloalcanii în ordinea crescîndă a stabilității termodinamice.

Rezolvare

Cu cât energia care se degajă sub formă de căldură ($\Delta_c H^0$) este mai mare (negativă), cu atât compusul este mai instabil. Pentru a ordona cicloalcanii, în ordinea stabilității, trebuie să calculăm entalpia de combustie, în kJ, pe grupa CH_2 :

$$\Delta_c H_{(\text{CH}_2)\text{ciclopropan}} = -697,22; \quad \Delta_c H_{(\text{CH}_2)\text{ciclobutan}} = -686,13$$

$$\Delta_c H_{(\text{CH}_2)\text{ciclopentan}} = -664,24; \quad \Delta_c H_{(\text{CH}_2)\text{ciclohexan}} = -658,78$$

Stabilitatea crește cu descreșterea entalpiei de combustie a grupării CH_2 , adică:

ciclohexan, ciclopentan, ciclobutan și ciclopropan. Rezultatele obținute sînt în perfect acord cu teoria tensiunilor în cicluri mici (v. Nenițescu).

5.3.1 Temperatura flăcărilor

În continuare, vom discuta o mărime extrem de importantă în cazul combustiei și anume temperatura flăcărilor sau, cu alte cuvinte, temperatura produșilor de reacție și a N_2 , dacă arderea se realizează cu aer.

Evident, existența flăcărilor presupune o curgere staționară a combustibililor. Temperatura flăcării este maximă dacă se consideră că sistemul nu realizează nici schimb de lucru mecanic și nici schimb de căldură cu mediul.

Entalpia de combustie a reactanților se determină la $T = 298\text{K}$. Aceasta presupune că întreaga energie degajată de sistem sub formă de căldură, $\Delta_c H_{298}^0$,

este preluată de un termostat și, deci, atât reactanții cât și produșii au aceeași temperatură, $T = 298\text{K}$ (fig. 5.5).

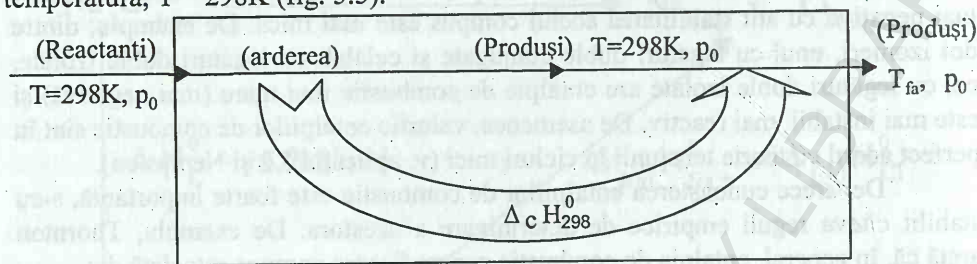


Fig. 5.5

Însă, dacă entalpia de combustie, $\Delta_c H_{298}^0$, nu este preluată de termostat, aceasta va duce la încălzirea produșilor de la $T = 298\text{K}, p_0$ la T_{fa}, p_0 unde T_{fa} reprezintă temperatura flăcării considerată adiabetică. Cu aceste precizări, putem scrie ecuația de bilanț:

energia degajată la ardere sub formă de căldură ($\Delta H_{298, p_0}^0$) = energia absorbită de produși sub formă de căldură (T_{fa}, p_0) adică

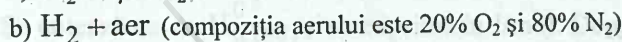
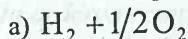
$$\Delta_c H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{fa}} \left[\sum v_i C_{mp(\text{prod.})}^0 + n_{N_2} C_{mpN_2}^0 + n_{O_2} C_{mpO_2(\text{exces})}^0 \right] dT \quad (5.11)$$

Desigur, $\Delta_c H_{298}^0$ se ia cu plus, pentru că este absorbită de produșii de reacție.

Înlocuind $\sum v_i C_{mpi}^0 = \sum v_i a_i + \sum v_i b_i T + \sum v_i c_i T^2$ în ecuația (5.11) se calculează temperatura flăcării.

Aplicația 5.6

Într-o primă aproximație, o flacără poate fi considerată ca un sistem adiabetic la $p = \text{const.}$ În acest caz, entalpia de combustie, $\Delta_c H_{298}^0$, fiind preluată de produșii de combustie, să se calculeze temperatura maximă a unei flăcări adiabatice T_{fa} , pentru sistemele:

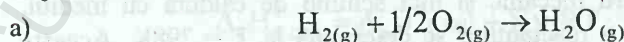


Se dau: $\Delta_c H_{H_2(298, p_0)}^0 = -2,418 \cdot 10^5 \text{ (J/mol)}$;

$$C_{mpH_2O(g)}^0 = 30,36 + 9,61 \cdot 10^{-3} T \text{ (J/mol.K)}$$

$$C_{mpN_2(g)}^0 = 27,28 + 5,23 \cdot 10^{-3} T \text{ (J/mol.K)}$$

Rezolvare



Deoarece reacția este total ireversibilă și reactanții sînt introduși în raport stoechiometric, rezultă că singurul produs de reacție este apa.

În acord cu (5.11) avem:

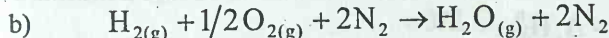
$$2,418 \cdot 10^5 = \int_{298}^T (30,36 + 9,61 \cdot 10^{-3} T) dT$$

sau

$$4,81 \cdot 10^{-3} T^2 + 30,36T - 250473,28 = 0$$

de unde

$$T_{fa} = 4720K$$



$$2,418 \cdot 10^5 = \int_{298}^T \sum v_i a_i dT + \int_{298}^T \sum v_i b_i T dT$$

și încă

$$2,418 \cdot 10^5 = \int_{298}^T 84,92 dT + \int_{298}^T 20,07 \cdot 10^{-3} T dT$$

De aici avem:

$$T_{fa} = 2446K$$

Deci, o parte din căldura de combustie este preluată de N_2 și T_{fa} este mai mică.

5.4 Legea lui Hess

Aceasta se enunță astfel:

Efectul termic global al unei reacții, ce se desfășoară prin mai multe etape intermediare, la volum constant sau presiune constantă, este independent de numărul de etape intermediare, fiind funcție numai de natura reactanților inițiali și a produșilor finali.

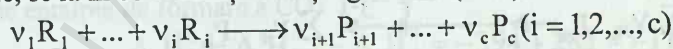
Legea lui Hess este o consecință a principiului I al termodinamicii, în particular a proprietăților funcțiilor de stare U și H . Într-adevăr, dU și dH sînt diferențiale totale și deci mărimile (v. (4.50) și (4.77))

$$Q_{T,v}^0 = \Delta_r U_{T,v}^0 = \sum_i v_i U_{mi}^0$$

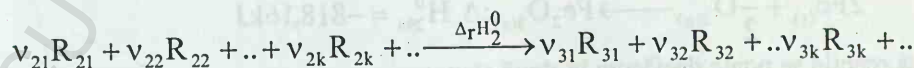
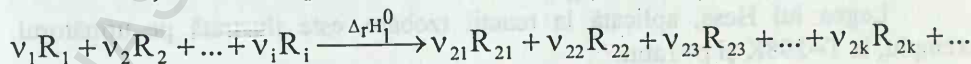
și respectiv

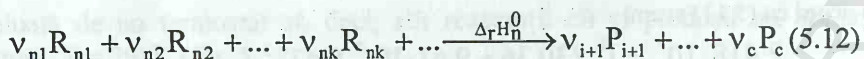
$$Q_{T,p}^0 = \Delta_r H_{T,p}^0 = \sum_i v_i H_{mi}^0$$

nu depind decît de starea inițială și finală a sistemului. Pentru a dovedi această afirmație, se ia în considerație reacția generală (2.67),



care se desfășoară în n etape:





în care, $R_1, R_2, \dots$ sînt reactanții din prima treaptă, iar $R_{21}, R_{22}, \dots, R_{n1}, R_{n2}$ sînt reactanții din a doua, respectiv a n-a etapă.

Să observăm că prin adunarea reacțiilor intermediare, se obține reacția generală (2.67). La T și p constante, se poate scrie pentru fiecare treaptă intermediară variația $\Delta_r H_j^0$ ($j=1, \dots, n$):

$$\begin{aligned} \sum_k v_{2k} H_{2k}^0 - \sum_i v_i H_i^0 &= \Delta_r H_1^0 \\ \sum_k v_{3k} H_{3k}^0 - \sum_k v_{2k} H_{2k}^0 &= \Delta_r H_2^0 \\ &\vdots \\ \sum_i v_{i+1} H_{i+1}^0 - \sum_k v_{nk} H_{nk}^0 &= \Delta_r H_n^0 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Însumînd, rezultă:

$$\sum v_{i+1} H_{i+1}^0 - \sum v_i H_i^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 + \dots + \Delta_r H_j^0 + \dots + \Delta_r H_n^0$$

sau

$$\Delta_r H_{T,p}^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 + \dots + \Delta_r H_j^0 + \dots + \Delta_r H_n^0 \quad (5.14)$$

Etaple intermediare (5.13), fiecare caracterizată de o variație a entalpiei, pot fi reprezentate prin diagrama de mai jos, mult folosită în calcule termochimice:

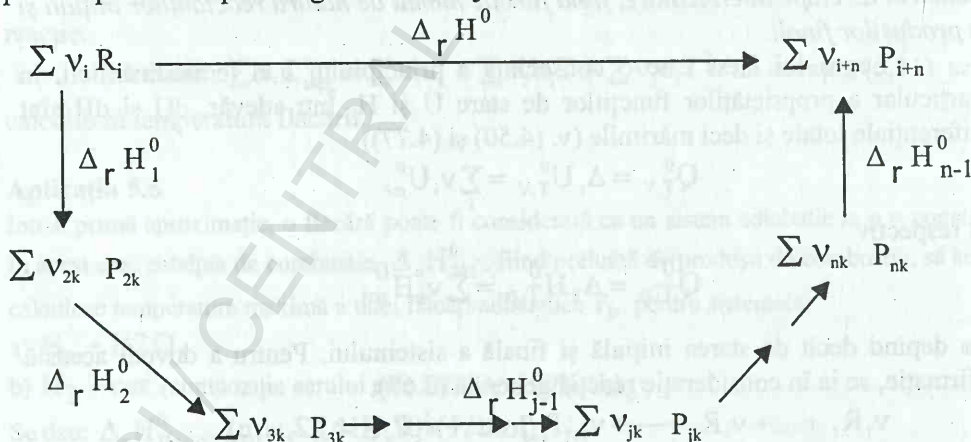
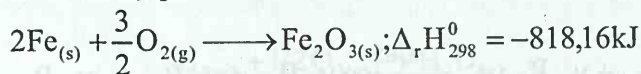


Fig. 5.15

Legea lui Hess, aplicată la reacții izobare, este ilustrată pe următorul exemplu, la $T=298K$ și $p=1\text{atm}$:



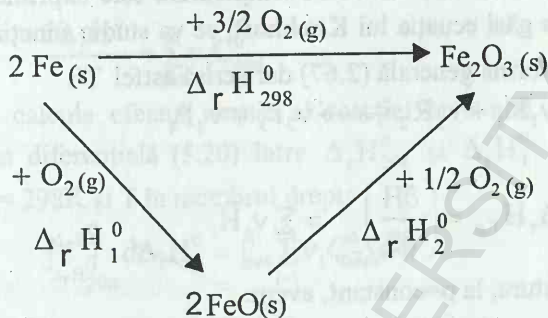
Această reacție se poate desfășura în două etape:

1. $2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{FeO}_{(s)}; \Delta_r H_1^0 = -528,9\text{kJ}$
2. $2\text{FeO}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}; \Delta_r H_2^0 = -289,6\text{kJ}$

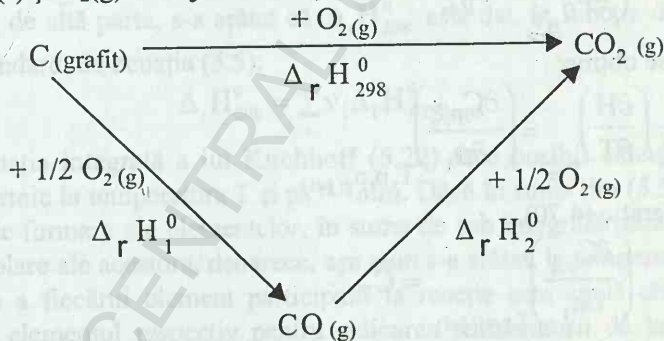
Aplicînd ecuația (4.14), se obține:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r H_{1(298)}^0 + \Delta_r H_{2(298)}^0 = -818,5\text{kJ}$$

Conform diagramei avem:



Legea lui Hess are aplicații foarte importante în termochimie. Cu ajutorul acesteia, se pot calcula efectele termice ale unor reacții care nu se pot realiza experimental. De exemplu, experimental nu se poate determina entalpia de formare a CO din $\text{C}(s)$ și $\text{O}_2(g)$. Cu ajutorul diagramei:



se obține entalpia de formare a CO:

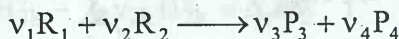
$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r H_2^0 = -394 + 283 = -111,0\text{kJ/mol}.$$

5.5 Ecuația lui Kirchhoff

Dependența efectului termic de reacție de temperatură

Deoarece entalpiile de formare standard și entalpiile de combustie sînt tabelate la $T=298\text{K}$ și $p=1\text{atm}$, efectele termice standard ale reacțiilor sînt calculate *a priori* pentru aceste condiții. În practica de laborator sau industrială, marea majoritate a reacțiilor se realizează la temperaturi mai ridicate sau mai coborîte.

Dependența efectului termic de temperatură este exprimată de ecuația lui Kirchhoff. Pentru a găsi ecuația lui Kirchhoff, se va studia funcția $\Delta_r H_p = f(T)$, pentru o reacție de forma generală (2.67) dar scrisă astfel



Derivînd (4.75),

$$\Delta_r H_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

în raport cu temperatura, la $p=\text{constant}$, avem:

$$\frac{\partial \Delta_r H_p}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_p = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_p \quad (5.16)$$

Derivînd (4.65),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} = C_{p,\xi}$$

în raport cu n_i , se obține:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} = \left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} \quad (5.17)$$

Luînd în considerație (4.70),

$$\left(\frac{\partial C_{p,\xi}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} = \bar{C}_{pi}$$

și faptul că H este o funcție de stare, (5.17) devine:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,n_j(j \neq i)} = \left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_{p,n_j} = \bar{C}_{pi} \quad (5.18)$$

Cu (5.18), derivata efectului termic cu temperatura (5.16), ia forma:

$$\frac{\partial \Delta_r H_p}{\partial T} = \sum_{i=1}^c \nu_i \bar{C}_{pi} \quad (5.19)$$

Ecuația (5.19) exprimă forma diferențială a ecuației lui Kirchhoff.

Să observăm că (5.19) conține capacitățile calorice parțial molare care variază cu compoziția pe parcursul desfășurării reacțiilor și deci (5.19) nu se poate

integra. Din acest motiv, și în acest caz, se presupune că fiecare substanță pură se găsește în vase separate înainte și după reacție, la temperatura T și $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Luând în considerație aceste precizări, în (5.19) se pot introduce capacitățile calorice molare ale substanțelor pure, cu condiția ca intervalul de temperatură pe care se realizează integrarea să nu depășească intervalul de temperatură pentru care este valabilă ecuația polinomială (4.109), ce redă dependența $C_{mp}^0 = f(T)$. Așadar,

$$\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T} = \sum_{i=1}^c \nu_i C_{mpi}^0 \quad (5.20)$$

Pentru a calcula efectul termic al reacției la o altă temperatură T , se integrează ecuația diferențială (5.20) între $\Delta_r H_{298}^0$ și $\Delta_r H_T^0$ în membrul stîng, respectiv între $T = 298 \text{ K}$ și T în membrul drept:

$$\int_{\Delta_r H_{298}^0}^{\Delta_r H_T^0} d\Delta_r H^0 = \int_{298}^T \sum_{i=1}^c \nu_i C_{mpi}^0 dT \quad (5.21)$$

sau

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_{i=1}^c \nu_i C_{mpi}^0 dT \quad (5.22)$$

Deoarece starea de referință s-a ales $T=298 \text{ K}$ și $p_0=1 \text{ atm}$ și în plus substanțele sînt pure, rezultă că $\Delta_r H_{298}^0$ reprezintă efectul termic standard în aceste condiții. Pe de altă parte, s-a arătat că $\Delta_r H_{298}^0$ este dat, în funcție de entalpiile de formare standard, de ecuația (5.5):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i(298, p_0)}^0$$

Ecuația integrală a lui Kirchhoff (5.22) face posibil calculul *a priori* al efectului termic la temperatura T și $p_0 = 1 \text{ atm}$. Dacă în suma din (5.5) nu figurează entalpiile de formare ale elementelor, în suma de sub integrală intră și capacitățile calorice molare ale acestora, deoarece, așa cum s-a arătat, la temperatura T entalpia de formare a fiecărui element participant la reacție este egală chiar cu căldura primită de elementul respectiv pentru ridicarea temperaturii de la $T = 298 \text{ K}$ la temperatura T , adică este egală cu $\int_{298}^T C_{mpi}^0 dT$.

Încă odată subliniem că, dacă s-ar cunoaște entalpiile de formare ale compuşilor la temperatura T și $p_0 = 1 \text{ atm}$, atunci în aceste condiții, entalpiile de formare ale elementelor ar fi zero iar efectul termic al reacției la această temperatură este dat de (5.5):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i(T, p_0)}^0$$

Să revenim la (5.22). Pentru a integra (5.22), trebuie să luăm în considerație că și capacitățile calorice molare variază cu temperatura după ecuația

polinomială (4.109). Pentru reacția de forma generală (2.67), suma de sub integrală se scrie:

$$\sum_i v_i C_{mpi}^0 = \sum_i v_i a_i + \sum_i v_i b_i T + \sum_i v_i c_i T^2 + \dots \quad (5.23)$$

Introducând (5.32) în (5.22), după integrare se obține:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \sum_i v_i a_i (T - 298) + \sum_i \frac{v_i b_i}{2} (T^2 - 298^2) \\ + \sum_i \frac{v_i c_i}{3} (T^3 - 298^3) + \dots \end{aligned} \quad (5.24)$$

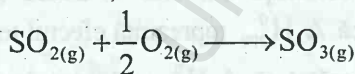
Dacă, între $T = 298K$ și temperatura T , au loc și transformări de fază, atunci în (5.24) trebuie inclus și efectul termic al acestor transformări. Deci,

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_i v_i C_{mpi}^0 dT + \sum_i v_i \Delta_{tr} H^0 + \int_{tr}^T \sum_i v_i C_{mpi}^{0'} dT \quad (5.25)$$

În (5.25), $\Delta_{tr} H^0$ reprezintă entalpia molară de tranziție și $\sum v_i C_{mpi}^{0'}$ reprezintă variația stoechiometrică a capacităților molare pentru substanțele în noua fază.

Aplicația 5.7

Să se calculeze efectul termic al reacției



la temperatura de 800K, cunoscând următoarele date termochimice:

substanța	$SO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{3(g)}$
$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ/mol)	-297,13	0,00	-395,27
C_{mpi}^0 (J/molK)	$33,98 + 2,86 \cdot 10^{-2}$	$25,48 + 1,36 \cdot 10^{-2}$	$34,31 + 4,28 \cdot 10^{-2}$

Rezolvare

Variația efectului termic cu temperatura este dată de ecuația lui Kirchhoff (5.22):

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_{i=1}^c v_i C_{mpi}^0 dT$$

Primul termen din membrul drept se poate calcula cu ecuația (5.5):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i v_i \Delta_f H_{i(298)}^0 = [1 \cdot (-395,27) - 1 \cdot (-297,13)] = -97,97 \text{ kJ}$$

Al doilea termen din membrul drept se scrie ca o sumă de integrale:

$$\int_{298}^T \sum_i v_i C_{mpi}^0 dT = \int_{298}^T \sum_i v_i a_i dT + \int_{298}^T \sum_i v_i b_i T dT$$

cu

$$\sum v_i a_i = 1 \cdot 34,31 - \left(1 \cdot 33,98 + \frac{1}{2} \cdot 25,48 \right) = -12,41 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\sum v_i b_i T = \left[1 \cdot 4,28 - \left(1 \cdot 2,86 + \frac{1}{2} \cdot 1,36 \right) \right] \cdot 10^{-2} T = 0,74 \cdot 10^{-2} T$$

de unde,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{800}^0 &= -97,97 \cdot 10^3 + \int_{298}^{800} (-12,41) dT + 0,74 \cdot 10^{-2} \cdot \int_{298}^{800} T dT = \\ &= -97,97 \cdot 10^3 - 12,41 \cdot (800 - 298) + \frac{0,74 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot (800^2 - 298^2) \end{aligned}$$

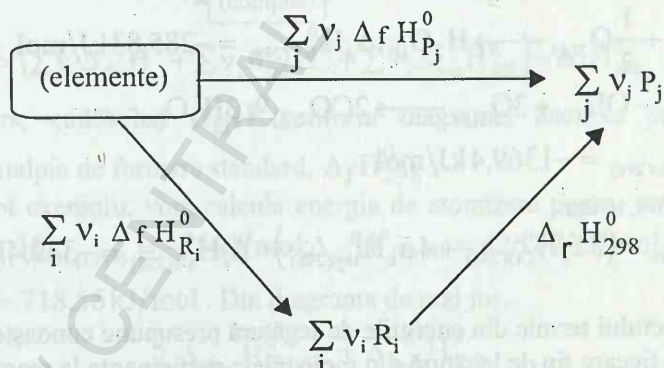
$$\Delta_r H_{800}^0 = -102,16 \text{ kJ}$$

5.6 Calculul efectelor termice standard de reacție

Efectele termice reale, ce însoțesc reacțiile chimice, se determină numai experimental, prin calorimetrie.

Pentru a evalua *a priori* efectul termic al unei reacții, cel mai frecvent se utilizează următoarele date termodinamice: entalpiile de formare standard, entalpiile de combustie standard și energiile de legătură (entalpiile de legătură standard).

a) Calculul efectului termic standard din entalpiile de formare s-a discutat în paragraful 5.2. Aici redăm diagrama generală pentru reacția $\sum v_i R_i \rightarrow \sum v_j P_j$:

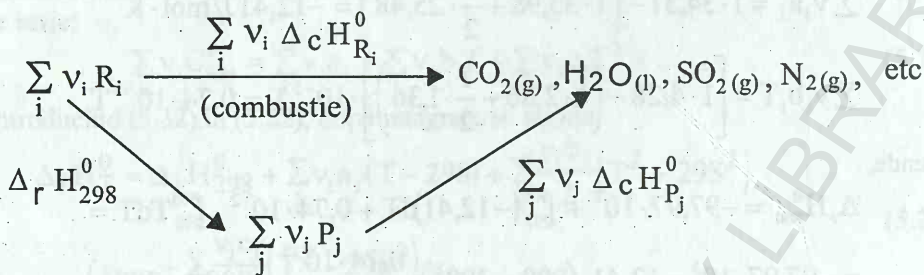


Din această diagramă, notată cu (5.26), rezultă tocmai expresia (5.6) care face posibil calculul efectului termic standard. Deci,

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_j v_j \Delta_f H_{P_j}^0 - \sum_i v_i \Delta_f H_{R_i}^0 \quad (5.27)$$

În (5.27), R_i reprezintă reactanții iar P_j produșii de reacție (v.aplicația 5.4).

b) Calculul efectului termic standard din entalpiile de combustie. Din diagrama dată mai jos

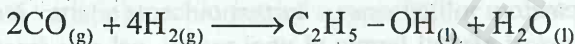


rezultă

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i v_i \Delta_c H_{R_i}^0 - \sum_j v_j \Delta_c H_{P_j}^0 \quad (5.28)$$

Aplicația 5.8

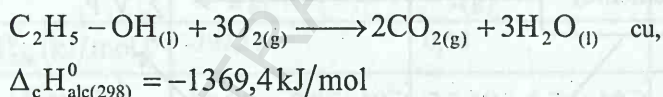
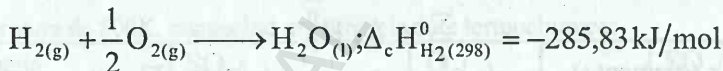
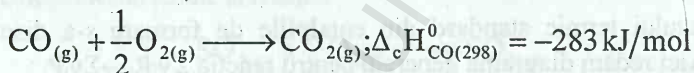
Să se calculeze efectul termic standard al reacției:



din entalpiile de combustie.

Rezolvare

Utilizăm următoarele reacții:



Conform cu (5.29), avem:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (2\Delta_c H_{\text{CO}(298)}^0 + 4\Delta_c H_{\text{H}_2(298)}^0) - \Delta_c H_{\text{alc}(298)}^0 = -340,4 \text{ kJ}$$

c) Calculul efectului termic din energiile de legătură presupune cunoașterea acestor energii pentru fiecare tip de legătură din moleculele participante la reacție.

Energia de legătură (entalpia de legătură) reprezintă energia consumată de un mol de compus pentru ruperea unei anumite legături din moleculă și separarea atomilor sau radicalilor obținuți.

Energia consumată la ruperea tuturor tipurilor de legături dintr-un mol de compus se numește energie de atomizare sau entalpie de atomizare, $\Delta_{\text{at}} H^0$:

$$\Delta_{\text{at}} H^0 = \sum n_t \Delta H_t^0 \quad (5.29)$$

În (5.29), n_t reprezintă numărul de legături de tip t din compusul respectiv, iar ΔH_t^0 este entalpia legăturii respective, exprimată în J/mol.

De exemplu, în molecula de etan, se deosebesc două tipuri de legături: C-C și C-H, cu energiile: $\Delta H_{(C-C)}^0 = 338,985 \text{ kJ/mol}$ și respectiv $\Delta H_{(C-H)}^0 = 412,22 \text{ kJ/mol}$. Dacă se însumează energiile de legătură, conform cu (5.29), se obține tocmai energia de atomizare a unui mol de etan. Deci,

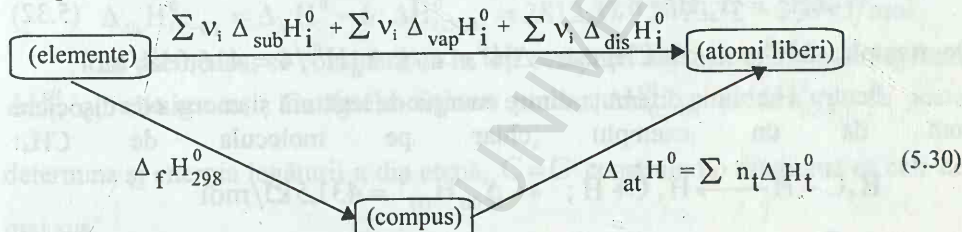
$$\Delta_{\text{at}} H^0 = \sum n_i \Delta H_i^0 = 1 \cdot \Delta H_{(C-C)}^0 + 6 \cdot \Delta H_{(C-H)}^0 = 2812,313 \text{ kJ/mol}$$

Există o deosebire între energia de legătură și cea de disociere. Acestea două coincid valoric numai pentru gazele biatomice. Iată valorile entalpiilor de disociere pentru câteva gaze:

$$\Delta_{\text{dis}} H_{(H-H)}^0 = 426,87 \text{ kJ/mol}; \Delta_{\text{dis}} H_{(O=O)}^0 = 491,73 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta_{\text{dis}} H_{(N=N)}^0 = 944,68 \text{ kJ/mol}$$

Cunoscând energiile de disociere ale moleculelor elementelor gazoase, de sublimare a atomilor din rețeaua atomică sau metalică, entalpiile de vaporizare și entalpia de formare, se poate determina energia de atomizare conform diagramei:

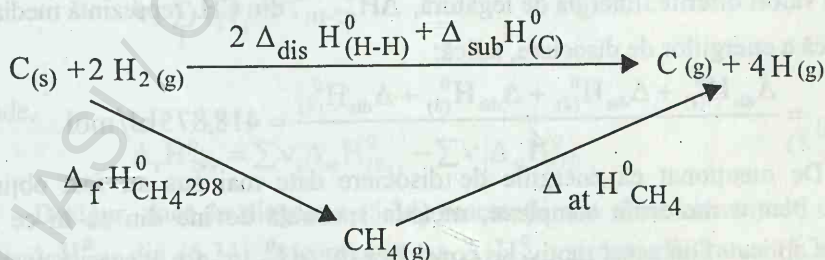


$$\Delta_{\text{at}} H^0 = \left(\sum v_i \Delta_{\text{dis}} H^0 + \sum v_i \Delta_{\text{sub}} H^0 + \sum v_i \Delta_{\text{vap}} H_{298}^0 \right) - \Delta_f H_{298}^0 \quad (5.31)$$

Invers, cunoscând $\Delta_{\text{at}} H^0$, conform diagramei de mai sus, se poate determina entalpia de formare standard, $\Delta_f H_{298}^0$.

Drept exemplu, vom calcula energia de atomizare pentru un mol de CH_4 , cunoscând: $\Delta_f H_{\text{CH}_4(298)}^0 = -75 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_{\text{dis}} H_{(H-H)}^0 = 426,87 \text{ kJ/mol}$ și

$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C(s)}}^0 = 718,56 \text{ kJ/mol}$. Din diagrama de mai jos,



obținem,

$$\Delta_{\text{at}} H^0 = (2 \cdot 426,87 + 718,56) - (-75) = 1664,0 \text{ kJ/mol}$$

Deci, pentru a rupe $4 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ legături C – H dintr-un mol de CH_4 și a-l transforma în atomi liberi, trebuie să se consume o energie de 1664,0 kJ.

Această energie este egală, dar de semn contrar cu energia care s-ar degaja la formarea unui mol de CH_4 din atomi liberi și ar reprezenta *entalpia de formare din atomi*. S-a arătat, (v. 5.2), că entalpiile de formare standard, $\Delta_f H_{298}^0$ pot fi pozitive sau negative. Într-adevăr, dacă energia care se degajă la formarea unui mol din atomi liberi este mai mare decât cea consumată pentru a aduce elementele în stare de atomi liberi, atunci entalpia de formare standard, $\Delta_f H_{298(i)}^0$ este negativă.

În cazul nostru,

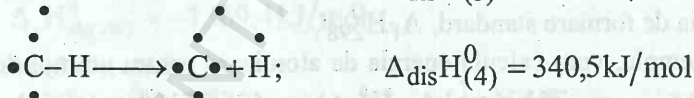
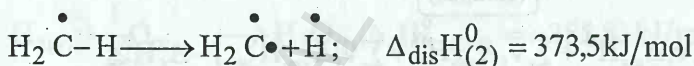
$$\Delta_f H_{\text{CH}_4(298)}^0 = (2 \cdot \Delta_{\text{dis}} H_{(\text{H}-\text{H})}^0 + 1 \cdot \Delta_{\text{sub}} H_{(\text{C})}^0) - \Delta_{\text{at}} H^0 = -75 \text{ kJ/mol}.$$

Cunoscînd energia de atomizare, $\Delta_{\text{at}} H^0$, pentru moleculele formate din legături identice, se poate calcula cu ușurință energia legăturii respective, conform relației:

$$\Delta H_i^0 = \Delta_{\text{at}} H^0 / n_i \quad (5.32)$$

De exemplu, $\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0$ din CH_4 este: $\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0 = \Delta_{\text{at}} H^0 / 4 = 416,0 \text{ kJ/mol}$.

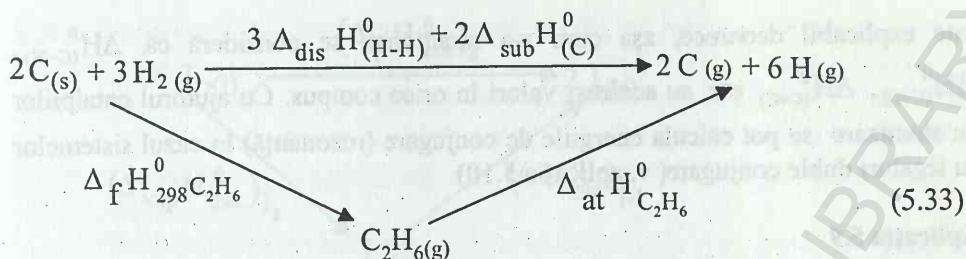
Pentru a sublinia diferența dintre energia de legătură și energia de disociere vom da un exemplu chiar pe molecula de CH_4 :



Să observăm că energia de disociere, $\Delta_{\text{dis}} H_{(i)}^0$, pentru fiecare legătură C-H are valori diferite. Energia de legătură, $\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0$, din CH_4 reprezintă media aritmetică a energiilor de disociere, adică:

$$\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0 = \frac{\Delta_{\text{dis}} H_{(1)}^0 + \Delta_{\text{dis}} H_{(2)}^0 + \Delta_{\text{dis}} H_{(3)}^0 + \Delta_{\text{dis}} H_{(4)}^0}{4} = 418,875 \text{ kJ/mol}.$$

De menționat că energiile de disociere date mai sus au fost obținute spectral. Pentru molecule complexe, metoda spectrală devine din ce în ce mai dificil de aplicat. Din acest motiv, se consideră că $\Delta H_{(\text{C}-\text{H})}^0$ are aceeași valoare în orice compus organic. Pentru a găsi $\Delta H_{(\text{C}-\text{C})}^0$ se ia în considerație diagrama (5.30), aplicată pentru etan.



Cum,

$\Delta_f^0 \text{H}_{\text{C}_2\text{H}_6(298)}^0 = -84,53 \text{ kJ/mol}$, rezultă:

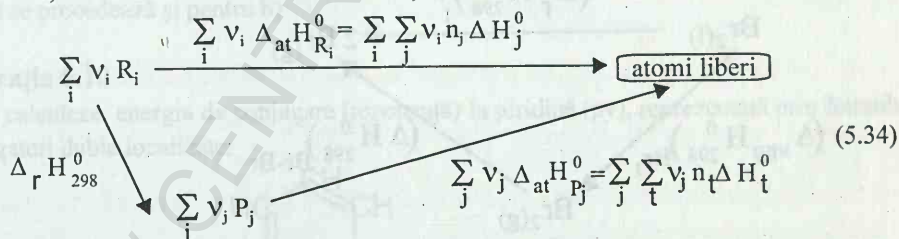
$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{at}}^0 \text{H}^0 &= 1 \cdot \Delta_{\text{dis}}^0 \text{H}_{(\text{C-C})}^0 + 6 \cdot \Delta_{\text{dis}}^0 \text{H}_{(\text{C-H})}^0 = 2 \cdot 718,56 + 3 \cdot 426,87 - (-84,53) \\
 &= 2812,37 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Cunoscînd că $\Delta \text{H}_{(\text{C-H})}^0 = 416,22 \text{ kJ/mol}$ avem:

$$\Delta_{\text{dis}}^0 \text{H}_{(\text{C-C})}^0 = \Delta_{\text{at}}^0 \text{H}^0 - 6 \cdot \Delta \text{H}_{(\text{C-H})}^0 = 2812,37 - 2497,32 = 315,05 \text{ kJ/mol}$$

De asemenea, se consideră că în toți compușii organici energia de legătură $\Delta \text{H}_{(\text{C-C})}^0$ este aceeași. Cu datele obținute pentru $\Delta \text{H}_{(\text{C-H})}^0$ și $\Delta \text{H}_{(\text{C-C})}^0$ se poate determina și energia legăturii π din etenă, $\text{C} \equiv_{\pi}^{\sigma} \text{C}$ construind o diagramă ca cele de mai sus.

Odată cunoscute energiile de legătură dintre atomii constituenți, conform cu (5.29), se poate calcula entalpia de atomizare a compușilor participanți la reacție și, de aici, efectul termic standard al reacției, în acord cu diagrama:



de unde,

$$\Delta_f^0 \text{H}_{298}^0 = \sum_i v_i \Delta_{\text{at}}^0 \text{H}_{(R_i)}^0 - \sum_j v_j \Delta_{\text{at}}^0 \text{H}_{(P_j)}^0 \quad (5.35)$$

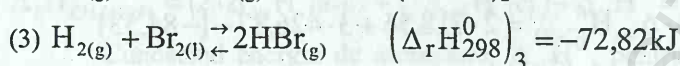
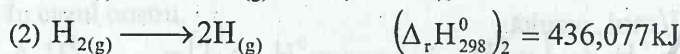
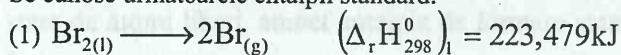
Desigur, dacă în diagrama (5.34) reactanții sînt chiar elementele inițiale, atunci $\Delta_f^0 \text{H}_{298}^0$ din (5.34) se confundă cu $\Delta_f^0 \text{H}_{298}^0$ și deci diagrama (5.34) este identică cu (5.30).

Valoarea efectului termic calculat cu (5.35), de foarte multe ori, este diferită de cea obținută din entalpia de formare standard sau de combustie. Aceasta

este explicabil deoarece, așa cum s-a menționat, se consideră că $\Delta H_{(C-H)}^0$, $\Delta H_{(C-C)}^0$, $\Delta H_{(C=C)}^0$ etc. au aceleași valori în orice compus. Cu ajutorul entalpiilor de atomizare se pot calcula energiile de conjugare (rezonanță) în cazul sistemelor cu legături duble conjugate (v. aplicația 5.10)

Aplicația 5.9

Se cunosc următoarele entalpii standard:



și entalpiile de vaporizare, sublimare și de legătură:

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Br}_2}^0 = 31 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta_{\text{sub}} H_{\text{I}_2}^0 = 62,356 \text{ kJ/mol} \quad \text{pentru } \text{I}_{2(s)} \rightarrow \text{I}_{2(g)} \quad \text{și}$$

$$\Delta H_{(H-I)}^0 = 295,042 \text{ kJ/mol.}$$

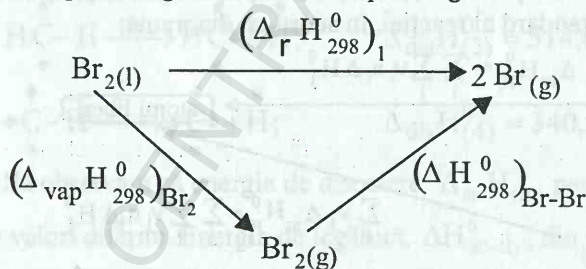
Să se calculeze:

a) energiile de legătură $\Delta H_{(\text{Br-Br})}^0$, $\Delta H_{(\text{I-I})}^0$, $\Delta H_{(\text{H-Br})}^0$.

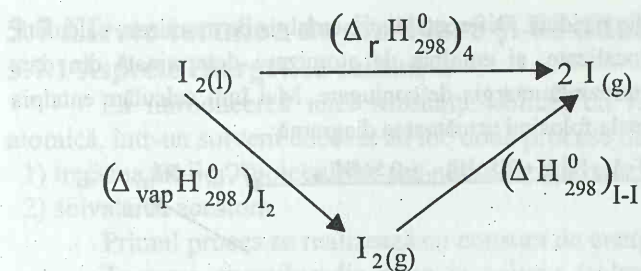
b) entalpiile standard de formare a HI din $\text{H}_{2(g)}$ și $\text{I}_{2(s)}$.

Rezolvare

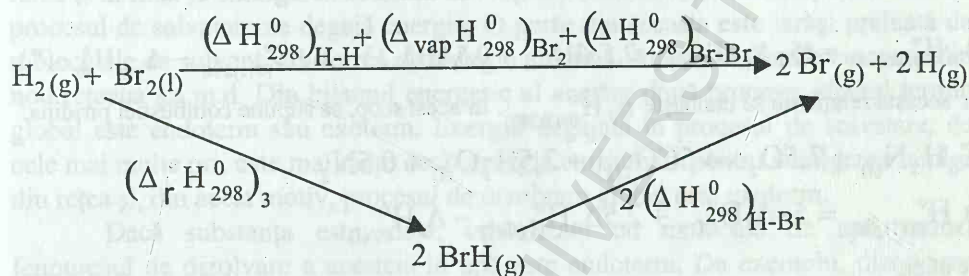
Pentru calcul aplicăm legea lui Hess redată prin diagramele:



$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{Br-Br}} = (\Delta_r H_{298}^0)_1 - (\Delta_{\text{vap}} H_{298}^0)_{\text{Br}_2} = 223,489 - 31 = 192,479 \text{ kJ/mol}$$



$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{I-I}} = (\Delta_r H_{298}^0)_4 - (\Delta_{\text{vap}} H_{298}^0)_{\text{I}_2} = 213,435 - 62,35 = 151,07 \text{ kJ/mol}$$



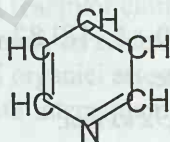
$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{H-Br}} = \frac{1}{2} \left[(\Delta H_{298}^0)_{\text{H-H}} + (\Delta_{\text{vap}} H_{298}^0)_{\text{Br}_2} + (\Delta H_{298}^0)_{\text{Br-Br}} - (\Delta_r H_{298}^0)_3 \right]$$

$$\Delta H_{(\text{H-Br})}^0 = \frac{436,077 + 31 + 192,479 + 72,82}{2} = 366,188 \text{ kJ/mol}$$

La fel se procedează și pentru b)

Aplicația 5.10

Să se calculeze energia de conjugare (rezonanță) la piridină (py), reprezentată prin formula cu legături duble localizate:



cunoscând următoarele date termodinamice, exprimate în kJ/mol:

$$\Delta_c H_{(\text{py})}^0 = -2752,5; \Delta_{\text{vap}} H_{(\text{py})}^0 = +44,31; \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 = -394,51; \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -285,83$$

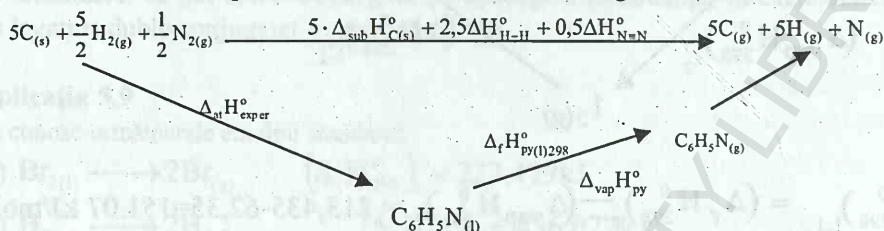
$$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}}^0 = 717,71; \Delta H_{(\text{C-H})}^0 = 413,82; \Delta H_{(\text{C-C})}^0 = 346,94; \Delta H_{(\text{C=C})}^0 = 614,46;$$

$$\Delta H_{(\text{C=N})}^0 = 572,66; \Delta H_{(\text{C-N})}^0 = 292,6; \Delta H_{(\text{H-H})}^0 = 435,55; \Delta H_{(\text{N=N})}^0 = 944,68$$

Rezolvare

Pentru calculul energiei de conjugare (rezonanță), trebuie să se calculeze entalpia de atomizare din date termodinamice experimentale și entalpia de atomizare, cunoscând

entalpiile legăturilor localizate din piridină. Diferența dintre entalpia de atomizare calculată, presupunând legăturile duble localizate, și entalpia de atomizare determinată din date termodinamice experimentale reprezintă energia de conjugare. Mai întâi calculăm entalpia de atomizare din date experimentale folosind următoarea diagramă:



$$\Delta_{\text{at}} H_{\text{py(exper)}}^{\circ} = (5 \cdot \Delta_{\text{sub}} H_{\text{C(s)}}^{\circ} + 2,5\Delta H_{\text{H-H}}^{\circ} + 0,5\Delta H_{\text{N=N}}^{\circ}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{py(l)298}}^{\circ} - \Delta_{\text{vap}} H_{\text{py}}^{\circ} \quad (*)$$

În această relație nu se cunoaște $\Delta_{\text{f}} H_{\text{py(l)298}}^{\circ}$. În acest scop, se supune combustiei piridina:



$$\Delta_{\text{c}} H_{\text{py(l)298}}^{\circ} = 5 \cdot \Delta_{\text{f}} H_{\text{CO}_2}^{\circ} + 2,5\Delta_{\text{f}} H_{\text{H}_2\text{O(l)}}^{\circ} - \Delta_{\text{f}} H_{\text{py(l)}}^{\circ}$$

De unde,

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{py(l)}}^{\circ} = -\Delta_{\text{c}} H_{\text{py(l)}}^{\circ} + 5\Delta_{\text{f}} H_{\text{CO}_2}^{\circ} + 2,5\Delta_{\text{f}} H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$$

După înlocuire obținem:

$$\Delta_{\text{f}} H_{\text{py(l)}}^{\circ} = +65,375 \text{ kJ/mol}$$

Având toate valorile, din ecuația (*) rezultă entalpia de atomizare:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{at}} H_{\text{py(exper)}}^{\circ} &= 5 \cdot (717,71) + 2,5(435,55) + 0,5(944,67) - (65,37) - 44,31 \\ &= +5040,08 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

În continuare, calculăm entalpia de atomizare considerînd legăturile duble din piridină localizate:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{at}} H_{\text{py(calculat)}}^{\circ} &= 2\Delta H_{\text{C=C}}^{\circ} + 2\Delta H_{\text{C-C}}^{\circ} + \Delta H_{\text{C=N}}^{\circ} + \Delta H_{\text{C-N}}^{\circ} + 5\Delta H_{\text{C-H}}^{\circ} = \\ &= 2 \cdot (614,46) + 2 \cdot (346,94) + 572,66 + 292,60 + 5 \cdot 413,82 = 4857,16 \end{aligned}$$

De unde, energia de conjugare definită mai sus, este:

$$E_{\text{conj}}^{\circ} = \Delta H_{\text{conj}}^{\circ} = 4857,16 - 5040,08 = -182,92 \text{ kJ/mol.}$$

Aceasta este energia care se degajă prin întrepătrunderea celor 6 orbitali p nehibridizați, 5 de la cei 5 atomi de C și unul de la atomul de N (orbitalii de la cei doi atomi sînt în starea de hibridizare sp^2). Deoarece energia de conjugare este negativă rezultă că molecula de piridină reală este mai săracă în energie cu - 182,92 kJ/mol și deci mai stabilă decît molecula de piridină presupusă mai sus cu legături localizate. Deci, piridina are caracter aromatic.

Observație. Calculați energia de conjugare la benzen și butadienă.

5.7 Efecte termice de dizolvare și de diluare

5.7.1 Aspecte energetice calitative

La introducerea unei substanțe solide, cu rețea ionică, moleculară sau atomică, într-un solvent adecvat au loc două procese distincte:

- 1) trecerea ionilor, moleculelor sau atomilor din rețea în soluție și
- 2) solvatarea acestora.

Primul proces se realizează cu consum de energie, al doilea cu degajare.

Trecerea speciilor din rețea în soluție (solvent) se datorează ciocnirilor moleculelor de solvent cu rețeaua solidului. Moleculele de solvent cedează o parte din energia lor cinetică rețelei, ducând la mărirea energiei de vibrație a speciilor din rețea și în final la smulgerea acestora din rețea. Procesul este, evident, endoterm. În procesul de solvatare se degajă energie. O parte din aceasta este iarăși preluată de moleculele de solvent sub formă de energie cinetică. Aceste molecule ciocnesc din nou rețeaua ș.a.m.d. Din bilanțul energetic al acestor două procese, efectul termic global este endoterm sau exoterm. Energia degajată în procesul de solvatare, de cele mai multe ori, este mai mare decât energia consumată pentru smulgerea ionilor din rețea și, din acest motiv, procesul de dizolvare global este exoterm.

Dacă substanța este, deja, cristalizată cu molecule de apă, atunci fenomenul de dizolvare a acesteia în apă este endoterm. De exemplu, dizolvarea cristalohidratului $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ este un proces endoterm. În schimb, dizolvarea în apă a Na_2CO_3 anhidru este un proces puternic exoterm.

La dizolvarea acizilor tari în apă, datorită reacției de ionizare:



urmată de hidratarea protonilor și ionilor SO_4^{2-} , procesul global este puternic exoterm. Entalpia de hidratare a H^+ este $\Delta_{\text{hid}} H_{\text{H}^+(\text{aq})} = -1090 \text{ kJ/mol}$ iar

$$\Delta_{\text{hid}} H_{\text{SO}_4^{2-}} = -960 \text{ kJ/mol}.$$

Dizolvarea gazelor anorganice polare (NH_3 , SO_2 , SO_3 , etc.) în apă este un proces exoterm, datorită reacțiilor chimice ce au loc între acestea și apă, urmate de ionizarea produșilor formați. În schimb, dizolvarea unor substanțe organice, polare sau nepolare, în solvenți organici este un simplu proces de amestecare. Totuși, și în acest caz, uneori, datorită interacțiunilor intermoleculare apare un efect termic (v. funcțiile de amestecare).

În cele ce urmează, vom studia efectul termic integral de dizolvare, efectul termic diferențial de diluare, efectul termic diferențial de dizolvare și efectul termic integral de diluare.

5.7.2 Efectul termic integral de dizolvare

În general, efectul termic de dizolvare reprezintă energia schimbată de sistem cu mediul exterior, sub formă de căldură, la dizolvarea a n_2 moli de solvit în

n_1 moli de solvent, la T și p constante, pentru a obține o soluție de o anumită concentrație. Efectul termic este dat de ecuația:

$$\Delta_{\text{diz}}H = H_{(\text{soluție})} - H^0_{(\text{componentipuri})} \quad (5.36)$$

În acord cu (2.40), pentru soluție avem:

$$H_{(\text{soluție})} = \sum n_i \bar{H}_i = n_1 \bar{H}_1 + n_2 \bar{H}_2 \quad (5.37)$$

iar pentru entalpia componentilor puri se poate scrie:

$$H^0_{(\text{componentipuri})} = \sum n_i H^0_{m_i} = n_1 H^0_{m_1} + n_2 H^0_{m_2} \quad (5.38)$$

Cu (5.37) și (5.38), ecuația (5.36) devine:

$$\Delta_{\text{diz}}H = n_1 (\bar{H}_1 - H^0_{m_1}) + n_2 (\bar{H}_2 - H^0_{m_2}) \quad (5.39)$$

Ne interesează efectul termic ce însoțește dizolvarea unui mol de solvit ($n_2=1$). În acest scop se împarte (5.39) prin n_2 , obținându-se expresia efectului termic integral de dizolvare:

$$^i\Delta_{\text{diz}}H = (n_1 / n_2) (\bar{H}_1 - H^0_{m_1}) + (\bar{H}_2 - H^0_{m_2}) \quad (5.40)$$

Efectul termic integral de dizolvare, $^i\Delta_{\text{diz}}H$, reprezintă energia cedată sau absorbită de sistem, sub formă de căldură, la dizolvarea unui mol de solvit în n_1 moli solvent, la T și p constante, când se obține o soluție de o anumită concentrație.

În acord cu această definiție, efectul termic integral de dizolvare se referă la efectul ce însoțește formarea unei soluții din componente puri; solvent pur și solvit pur. Efectul termic integral de dizolvare variază cu compoziția sistemului și se determină experimental prin măsurători calorimetrice la T și p constante.

În fig. 5.6 se redă variația efectului termic integral de dizolvare ca funcție de n_1/n_2 , în acord cu (5.40), atât pentru un efect endoterm (ramura A), cât și pentru un efect termic exoterm (ramura B), pentru cazul soluțiilor în care numai componentul 1 poate juca rolul de solvent.

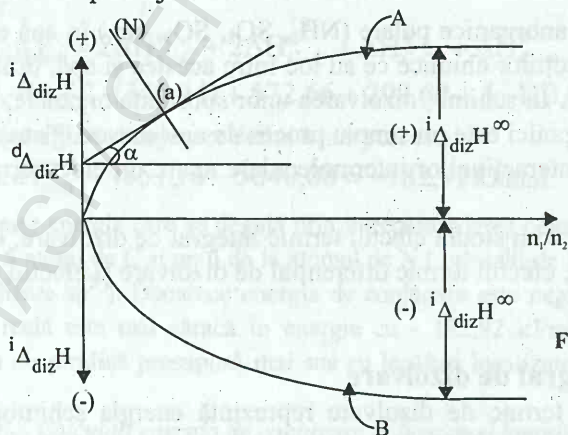


Fig. 5. 6

Variația efectului termic integral cu compoziția poate fi redată și în funcție de molalitatea soluției, m . În acest caz, cele două ramuri corespunzătoare efectului termic endoterm (A') și a efectului exoterm (B') sînt redată în figura 5.7.

Să observăm că atît efectul termic endoterm, cît și cel exoterm cresc odată cu diluția, tinzînd către valori limită la diluții mari (fig.5.6 și 5.7). Din acest motiv există efectul termic integral de dizolvare la diluție infinită, ${}^i\Delta_{\text{diz}}H^\infty$, cînd $n_1 \rightarrow \infty$. Această comportare se explică ușor dacă se iau în considerație cele două procese ce au loc la dizolvarea substanței solide. Cu cît diluția crește, cu atît o cantitate mai mare de substanță trece sub formă de ioni, molecule sau atomi în soluție și apoi se solvatează cînd se degajă energie.

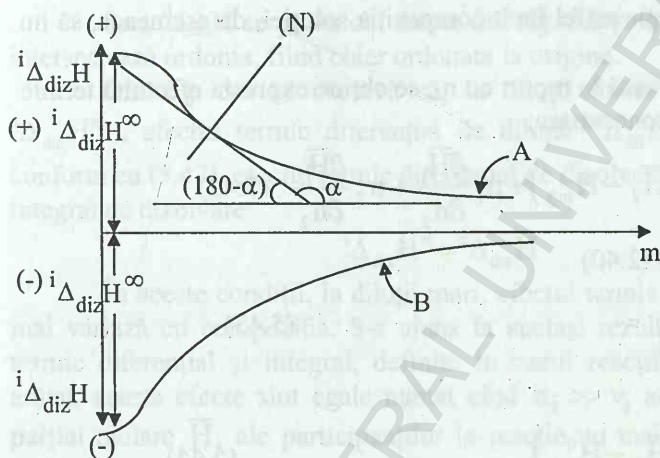


Fig. 5.7

5.7.3 Efectul termic diferențial de diluare și diferențial de dizolvare

Pînă aici, ne-am referit la efectul termic ce însoțește obținerea unei soluții dintr-un solvent pur și un solvit pur. În practică, se întîlesc cazuri cînd o soluție de o anumită concentrație trebuie să fie diluată sau concentrată. Desigur, și aceste procese sînt însoțite de o degajare sau absorbție de căldură. În acest scop, se definește efectul termic *diferențial de diluție* și *diferențial de dizolvare* sau concentrare.

Derivînd (5.39) în raport cu n_1 , se obține expresia efectului termic diferențial de diluție. Într-adevăr,

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{diz}} H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = {}^d\Delta_{\text{dil}} H = (\bar{H}_1 - H_{m1}^0) + n_1 \left(\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial n_1} \right) + n_2 \left(\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial n_1} \right)$$

În acord cu (2.39) sau (2.40):

$$n_1 \left(\frac{\partial \bar{H}_1}{\partial n_1} \right) + n_2 \left(\frac{\partial \bar{H}_2}{\partial n_1} \right) = 0$$

și deci

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{diz}} H}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = {}^d\Delta_{\text{dil}} H = \bar{H}_1 - H_{m1}^0 \quad (5.41)$$

În (5.41), ${}^d\Delta_{\text{dil}} H$ reprezintă efectul termic diferențial de diluție și se definește ca fiind variația de entalpie, raportată la 1 mol de solvent, la adăugarea a dn_1 moli solvent, într-o soluție de o anumită concentrație, la T și p constante, astfel încât compoziția sistemului să nu se modifice. Este evident că acest raport, ${}^d\Delta_{\text{dil}} H$, este egal cu variația de entalpie la adăugarea unui mol de solvent la o cantitate foarte mare de soluție astfel încât compoziția soluției, de asemenea, să nu varieze.

Dacă (5.39) se derivează în raport cu n_2 , se obține expresia efectului termic diferențial de dizolvare sau concentrare:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{diz}} H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = {}^d\Delta_{\text{diz}} H = (\bar{H}_2 - H_{m2}^0) + n_1 \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial n_2} \quad (5.42)$$

La fel, în acord cu (2.39) sau (2.40)

$$n_1 \frac{\partial \bar{H}_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \bar{H}_2}{\partial n_2} = 0 \quad (5.43)$$

și

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{diz}} H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = {}^d\Delta_{\text{diz}} H = (\bar{H}_2 - H_{m2}^0) \quad (5.44)$$

Efectul termic diferențial de dizolvare (concentrare), ${}^d\Delta_{\text{diz}} H$, se definește ca fiind variația de entalpie raportată la 1 mol de solvit, atunci când se adaugă dn_2 moli solvit într-o soluție de o anumită concentrație la T și p constante, astfel încât compoziția sistemului să nu se modifice. Evident, atât ${}^d\Delta_{\text{dil}} H$ cât și ${}^d\Delta_{\text{diz}} H$ variază cu compoziția, pentru că $\bar{H}_1$ din (5.41) și respectiv $\bar{H}_2$ din (5.44) variază cu compoziția.

Luând în considerație (5.41) și (5.44), din (5.40) se obține:

$${}^i\Delta_{\text{diz}} H = \frac{n_1}{n_2} {}^d\Delta_{\text{dil}} H + {}^d\Delta_{\text{diz}} H \quad (5.45)$$

Această ecuație permite determinarea celor două efecte, diferențial de diluare și diferențial de concentrare (dizolvare).

Pentru a determina efectul termic diferențial de diluare, ${}^d\Delta_{dil}H$, ce corespunde la o anumită concentrație (sau raport n_1/n_2), pe normala N la curba ${}^i\Delta_{diz}H = f(n_1/n_2)$ (v. fig. 5.6) se duce perpendicular o tangentă în punctul (a), ce corespunde la concentrația n_1/n_2 . Panta tangentei la curbă reprezintă tocmai ${}^d\Delta_{dil}H$. Într-adevăr,

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\partial {}^i\Delta_{diz}H}{\partial (n_1/n_2)} = {}^d\Delta_{dil}H \quad (5.46)$$

Cunoscînd ${}^i\Delta_{diz}H$ și ${}^d\Delta_{dil}H$ în punctul (a), din (5.45) se determină ${}^d\Delta_{diz}H$, adică

$${}^d\Delta_{diz}H = {}^i\Delta_{diz}H - \frac{n_1}{n_2} {}^d\Delta_{dil}H \quad (5.47)$$

Sau, ${}^d\Delta_{diz}H$ se poate citi direct din fig. 5.6 prin prelungirea tangentei pînă intersectează ordonata, fiind chiar ordonata la origine.

Din fig. 5.6 se observă că, la diluții foarte mari (corespunzătoare la ${}^i\Delta_{diz}H^\infty$), efectul termic diferențial de diluție ${}^d\Delta_{dil}H = 0$, deoarece $\operatorname{tg}\alpha = 0$ și, conform cu (5.47), efectul termic diferențial de dizolvare este egal cu efectul termic integral de dizolvare:

$${}^i\Delta_{diz}H^\infty = {}^d\Delta_{diz}H \quad (5.48)$$

În aceste condiții, la diluții mari, efectul termic diferențial de dizolvare nu mai variază cu compoziția. S-a ajuns la același rezultat ca și în cazul efectului termic diferențial și integral, definite în cazul reacțiilor chimice. Așa cum am arătat, aceste efecte sînt egale numai cînd $n_i \gg v_i$ adică, atunci cînd entalpiile parțial molare $\bar{H}_i$ ale participanților la reacție nu mai variază cu compoziția (v. 4.76).

În continuare, să obținem expresiile efectului termic diferențial de dizolvare și de diluție pentru cazul cînd reprezentarea efectului termic integral de dizolvare se face în funcție de molalitatea m a soluției. În acest scop, vom deriva (5.45) în raport cu n_2 :

$$\left(\frac{\partial {}^i\Delta_{diz}H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = -\frac{n_1}{n_2} {}^d\Delta_{dil}H \quad (5.49)$$

sau

$$n_2 \left(\frac{\partial {}^i\Delta_{diz}H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = -n_1 {}^d\Delta_{dil}H \quad (5.50)$$

Substituind (5.50) în (5.45), rezultă:

$${}^i\Delta_{diz}H = -n_2 \left(\frac{\partial {}^i\Delta_{diz}H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} + {}^d\Delta_{diz}H \quad (5.51)$$

Cum reprezentarea s-a făcut în funcție de molalitatea soluției, trebuie exprimată derivata parțială din (5.51) în raport cu molalitatea și n_2 trebuie înlocuit cu molalitatea m . Relația dintre numărul de moli de solvit, n_2 și molalitatea, m , a soluției este:

$$m = \frac{n_2}{n_1} \frac{1000}{M_1} \Leftrightarrow n_2 = \frac{mn_1 M_1}{1000} \quad (5.52)$$

Luând în considerație (5.52), avem:

$$\left(\frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = \frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial n_2} = \frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \frac{1000}{n_1 M_1} \quad (5.53)$$

Substituind (5.53) și (5.52) în (5.51), rezultă:

$${}^i \Delta_{diz} H = -m \left(\frac{{}^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \right) + {}^d \Delta_{diz} H \quad (5.54)$$

Valoarea derivatei parțiale din (5.54) se obține din panta tangentei la curbă în punctul (a) ce corespunde la o anumită molalitate (v. fig. 5.2). Deci:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg}(180 - \alpha) = - \left(\frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \right)_{T,p,n_1} \quad (5.55)$$

Corespunzător molalității respective, de pe ordonată se citește ${}^i \Delta_{diz} H$ și apoi din (5.54) se găsește ${}^d \Delta_{diz} H$. Din (5.51) și (5.54) prin identificare se găsește că:

$$n_2 \left(\frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = m \left(\frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \right)_{T,p,n_1} \quad (5.56)$$

și conform cu (5.50) avem:

$$-\frac{n_1}{n_2} {}^d \Delta_{dil} H = m \left(\frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \right)_{T,p,n_1} \quad (5.57)$$

Luând în considerație (5.52), egalitatea (5.57) devine:

$$\frac{1000}{m M_1} {}^d \Delta_{dil} H = m \left(\frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \right) \quad (5.58)$$

de unde

$${}^d \Delta_{dil} H = -\frac{m^2 M_1}{1000} \left(\frac{\partial^i \Delta_{diz} H}{\partial m} \right) \quad (5.59)$$

Rezultă că, pentru o anumită molalitate, din curba experimentală a efectului termic integral funcție de molalitate (fig. 5.3), se pot determina simultan ${}^i\Delta_{\text{diz}}H$, ${}^d\Delta_{\text{dil}}H$ și ${}^d\Delta_{\text{diz}}H$.

5.7.4 Efectul termic integral de diluare

În practica industrială se întâlnesc cazuri în care o soluție de o anumită concentrație trebuie mult diluată. În acest sens, se definește efectul termic integral de diluare.

Efectul termic integral de diluare, ${}^i\Delta_{\text{dil}}H$, reprezintă energia degajată sau absorbită, sub formă de căldură, la adăugarea unui număr mare de moli de solvent la o soluție de o anumită molalitate pentru a obține o soluție de molalitate mai mică.

Folosind aceeași curbă experimentală ce redă variația efectului termic integral funcție de molalitate, este evident că, atât la o molalitate cât și la cealaltă, efectul termic este raportat la 1 mol solvit. Cu aceste precizări, rezultă că ${}^i\Delta_{\text{dil}}H$ este dat de diferența dintre efectele termice integrale de dizolvare pentru două molalități ($m_2 \gg m_1$). Deci,

$${}^i\Delta_{\text{dil}}H_{(m_2 \rightarrow m_1)} = {}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(m_2)} - {}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(m_1)} \quad (5.60)$$

Aplicația 5.11

Să se determine efectul termic integral de diluare a unei soluții formată din 1 mol AgNO_3 și 100 moli H_2O prin adăugarea a încă 400 moli de H_2O , cunoscând:

$${}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(\text{AgNO}_3, 100\text{H}_2\text{O})} = -103,105 \text{ kJ} \text{ și } {}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(\text{AgNO}_3, 500\text{H}_2\text{O})} = -101,954 \text{ kJ}$$

Rezolvare

În acord cu (5.60) avem:

$${}^i\Delta_{\text{dil}}H = {}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(\text{AgNO}_3, 500\text{H}_2\text{O})} - {}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(\text{AgNO}_3, 100\text{H}_2\text{O})} = 1,151 \text{ kJ}$$

Aplicația 5.12

La dizolvarea unui mol de H_2SO_4 în n_1 moli apă, la $T=298$ și $p=1\text{atm}$, efectul termic integral de dizolvare are următoarele valori:

n_1	0	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	∞
${}^i\Delta_{\text{diz}}H$ (kJ/mol)	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		15,7	28,0	41,9	48,9	54,0	58,0	60,7	64,6	67,0	96,1
		3	7	2	9	6	3	5	0	3	8

Se cere:

- să se construiască curba ${}^i\Delta_{\text{diz}}H = f(n_1/n_2)$.
- să se găsească relația între fracția masică g_2 a H_2SO_4 și n_1 și să se afle n_1 pentru o soluție de H_2SO_4 de concentrație 57,7%.

c) să se calculeze căldura degajată la prepararea a 1kg soluție de concentrație 57,7% din H_2SO_4 pur și apă.

d) căldura degajată la adăugarea a 1g apă într-o cantitate infinită de soluție de concentrație 57,7%.

e) căldura degajată la dizolvarea a 1g H_2SO_4 într-o cantitate foarte mare de soluție de 57,7%.

f) căldura degajată în procesul de diluare izotermă la $T=298K$ a 1kg de soluție de 57,7% până la concentrația de 37,7%.

Rezolvare:

b) Din definiția fracției masice, $g_i = m_i / \sum m_i$, avem raportul:

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{n_1 M_1}{n_2 M_2} \quad (5.61)$$

Pentru $n_2=1$, rezultă tocmai relația căutăată

$$n_1 = \frac{g_1 M_2}{g_2 M_1} \quad (5.62)$$

La concentrația de 57,7% H_2SO_4 rezultă că fracțiile masice sînt: $g_1=0,423$ și $g_2=0,577$.

Cu aceste valori:

$$n_1 = \frac{(0,423 \cdot 98)}{(0,577 \cdot 18)} = 4 \text{ moli}$$

c) Din graficul din fig. 5.4, la raportul $n_1/n_2=4/1$ găsim:

$${}^i\Delta_{\text{diz}} H = -54,06 \text{ kJ/mol}$$

Căldura care se degajă la prepararea a 1000g H_2SO_4 de 57,7% se calculează din:

$$Q_{T,p} = n_2 {}^i\Delta_{\text{diz}} H \quad (5.63)$$

Introducînd în (5.63), $n_2=577/98=5,88$ moli H_2SO_4 și ${}^i\Delta_{\text{diz}} H = -54,06$, se obține:

$$Q_{T,p} = -5,88 \cdot 54,06 = -317,0 \text{ kJ}.$$

d) Din panta tangentei în punctul (a) ce corespunde la $n_1=4$, avem efectul termic diferențial de diluție, dat de (5.46):

$$\text{tg} \alpha = -\text{tg}(180 - \alpha) = {}^d\Delta_{\text{dil}} H = \frac{\partial {}^i\Delta_{\text{diz}} H}{\partial (n_1/n_2)} = \frac{-75 + 32}{8,7} = -5 \text{ kJ}$$

Deci, la adăugarea unui mol de apă se degaja 5kJ. Pentru $n_1=1/18=0,0555$ moli de apă avem:

$$Q_{T,p} = 0,0555(-5) = -0,2775 \text{ kJ}$$

e) Efectul termic diferențial de dizolvare, ${}^d\Delta_{\text{diz}} H$, se determină din relația (5.47):

$${}^d\Delta_{\text{diz}} H = {}^i\Delta_{\text{diz}} H - \frac{n_1}{n_2} {}^d\Delta_{\text{dil}} H \quad (5.47)$$

unde:

$${}^i\Delta_{\text{diz}}H = -54\text{kJ}(\text{pt. } n_1 = 4 \text{ la } 57,7\%)$$

$$n_2 = 1 \text{ și } {}^d\Delta_{\text{dil}}H = -5\text{kJ/mol.}$$

Înlocuind aceste valori în (5.47), rezultă:

$${}^d\Delta_{\text{diz}}H = -54 + 20 = -34\text{kJ/molH}_2\text{SO}_4.$$

de unde:

$$Q = n_2 {}^d\Delta_{\text{diz}}H = 1/98 \cdot (-34) = -0,33\text{kJ}$$

f) Se calculează n'_1 moli apă ce revin soluției de 37,7% H_2SO_4 obținută prin diluare.

Aplicăm (5.62):

$$n'_1 = \frac{g_1 M_2}{g_2 M_1} = \frac{(1 - 0,377) \cdot 98}{0,377 \cdot 18} = 9 \text{ moli}$$

Din curba trasată în fig.(5.8) găsim valorile pentru ${}^i\Delta_{\text{diz}}H$ la $n'_1=9$ moli apă și $n_1=4$ moli apă. Deci, aplicînd (5.59) găsim:

$${}^i\Delta_{\text{dil}}H_{(n_1 \rightarrow n'_1)} = {}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(n'_1=9)} - {}^i\Delta_{\text{diz}}H_{(n_1=4)} = -65 + 54 = -11\text{kJ}$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{577}{98} = 5,88\text{molH}_2\text{SO}_4$$

$$Q_{T,p} = 5,88 \cdot (-11) = -64,79\text{kJ}$$

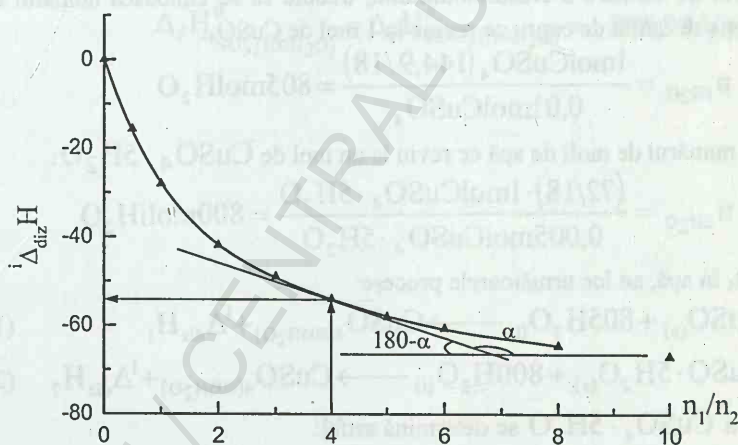


Fig. 5.8

Aplicația 5.13

La dizolvarea a 1,6g CuSO_4 în 144,9g apă, se degajă 665J, iar la dizolvarea a 1,25g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în 72g apă se absorb 59,65J. Se cere:

a) să se calculeze ${}^i\Delta_{\text{diz}}H$ în cele două cazuri.

b) să se calculeze entalpia de formare a cristalohidratului $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ din CuSO_4 și apă.

c) se putea determina această entalpie de formare din căldura de dizolvare a 3,2g CuSO_4 în 144g apă și căldura de dizolvare a 2,5g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ în 54g apă?

Rezolvare

$$\text{a)} \quad M_{\text{CuSO}_4} = 160; \quad M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 250; \quad n_{\text{CuSO}_4} = 1,6/160 = 0,01 \text{ moli};$$

$$n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 1,25/250 = 0,005 \text{ moli}.$$

În acord cu (5.41) avem:

$$Q_1 = n_{\text{CuSO}_4} \cdot {}^i\Delta_{\text{diz}} H_1 = -665 \text{ J}$$

de unde,

$${}^i\Delta_{\text{diz}} H_1 = \frac{Q_1}{n_{\text{CuSO}_4}} = -\frac{665}{0,01} = -6,65 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

$$Q_2 = n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot {}^i\Delta_{\text{diz}} H_2 = 59,65 \text{ J}$$

adică,

$${}^i\Delta_{\text{diz}} H_2 = \frac{Q_2}{n_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} = \frac{59,65}{0,005} = 1,193 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

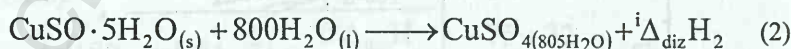
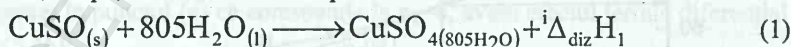
Pentru a afla entalpia de formare a cristalohidratului, trebuie să se cunoască numărul de moli de apă din soluția de sulfat de cupru ce revine la 1 mol de CuSO_4 .

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ mol CuSO}_4 (144,9/18)}{0,01 \text{ mol CuSO}_4} = 805 \text{ mol H}_2\text{O}$$

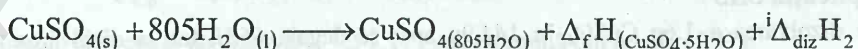
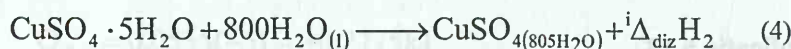
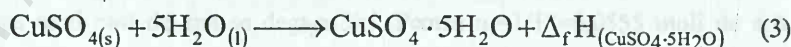
La fel se calculează numărul de moli de apă ce revin la un mol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(72/18) \cdot 1 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{0,005 \text{ mol CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 800 \text{ moli H}_2\text{O}$$

La dizolvarea CuSO_4 în apă, au loc următoarele procese:



Entalpia de formare a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se determină astfel:



Din (1) și (4), avem:

$$\Delta_f H_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} + {}^i\Delta_{\text{diz}} H_1$$

de unde

$$\Delta_f H_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = {}^i\Delta_{\text{diz}} H_1 - {}^i\Delta_{\text{diz}} H_2 = -6,65 \cdot 10^4 - 1,193 \cdot 10^4 = -7,84 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

b) Nu se putea (verificați).

Aplicația 5.14

Să se calculeze:

a) ${}^i\Delta_{\text{diz}} H_{(\text{HNO}_3 \cdot 100\text{H}_2\text{O})}$ și

b) $\Delta_f H^0_{(\text{NO}_3^- \cdot 100\text{H}_2\text{O})}$

dacă se cunosc:

$$\Delta_f H^0_{\text{HNO}_3(l)} = -174,13 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H^0_{\text{HNO}_3(100\text{H}_2\text{O})} = -206,9 \text{ kJ/mol}$$

Rezolvare

Din relația (5.7) avem:

$$\Delta_f H^0_{\text{HNO}_3(100\text{H}_2\text{O})} = \Delta_f H^0_{\text{HNO}_3} + {}^i\Delta_{\text{diz}} H_{\text{HNO}_3(100\text{H}_2\text{O})}$$

de unde

$${}^i\Delta_{\text{diz}} H_{\text{HNO}_3(100\text{H}_2\text{O})} = -206,9 + 174,13 = -32,77 \text{ kJ/mol}$$

b) $\Delta_f H^0_{\text{HNO}_3(100\text{H}_2\text{O})} = \Delta_f H^0_{\text{H}^+(100\text{H}_2\text{O})} + \Delta_f H^0_{\text{NO}_3^-(100\text{H}_2\text{O})}$

Cum $\Delta_f H^0_{\text{H}^+(100\text{H}_2\text{O})} = 0$, rezultă că

$$\Delta_f H^0_{\text{NO}_3^-(100\text{H}_2\text{O})} = \Delta_f H^0_{\text{HNO}_3(100\text{H}_2\text{O})} = -206,9 \text{ kJ/mol}$$

6

PRINCIPIUL DOI AL TERMODINAMICII (PRINCIPIUL CREĂRII ENTROPIEI)

6.1 Transformări reversibile și ireversibile

Reversibilitatea și ireversibilitatea transformărilor naturale sînt două noțiuni fundamentale care stau la baza înțelegerii evoluției materiei în univers.

S-a arătat deja că principiul întâi al termodinamicii postulează echivalența tuturor formelor de energii. Acest aspect implică reversibilitatea totală a transformării unei forme de energie în alta și invers. Totuși, realitatea arată că, de exemplu, lucrul mecanic se transformă integral în căldură în mod spontan, natural, dar căldura nu se transformă niciodată direct în lucru în mod natural, ci numai prin intervenția omului și doar parțial. Rezultă că transformarea unei forme de energie în alta și invers este, de fapt, ireversibilă. Principiul doi al termodinamicii, sau principiul creării entropiei, tocmai acest aspect îl studiază și anume gradul de ireversibilitate al transformării unei forme de energie în alta și, în general, ireversibilitatea proceselor reale, naturale.

Pentru a înțelege mai bine aceste două noțiuni fundamentale, reversibilitatea și ireversibilitatea transformărilor, în continuare se vor analiza exemple din mecanică, fizică și chimie.

În mecanica clasică mișcarea corpurilor "înainte" și "înapoi" este considerată a fi total reversibilă deoarece aceasta este concepută fără frecare. În acest caz, parametrii ce caracterizează fiecare etapă a mișcării (coordonatele și impulsul) au aceleași valori în ambele sensuri, direct și invers (v. fig. 6.1).

Neglijînd frecarea, Newton se ocupă numai de forțe de tip conservativ, adică de forțe ce derivă dintr-un potențial. Cu aceste considerații, Newton a obținut ecuația fundamentală a dinamicii:

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (6.1)$$

Trebuie observat că această ecuație este invariantă în raport cu timpul. Înlocuind t cu $-t$, ecuația (6.1) rămîne aceeași. Deci, sensul de curgere a timpului nu are nici o preferință. Într-adevăr, reprezentarea $x=x(t)$ duce la o serie de traiectorii ca în fig. 6.1.a și 6.1.b. Din aceste două reprezentări rezultă că ambele mișcări, "înainte" și "înapoi", sînt la fel de probabile. Adică, mișcarea corpului "înainte" este reversibilă cu mișcarea corpului "înapoi". Dinamica clasică nu poate distinge viitorul de trecut.

Mecanica lui Newton, completată mai târziu de Lagrange, Hamilton, Jacobi și Laplace, a dobândit succese remarcabile în mecanica cerească. Mișcarea astrilor fiind conservativă, întărește imaginea unei mișcări repetabile, reversibile, a unei mișcări ce se reia în mod etern.

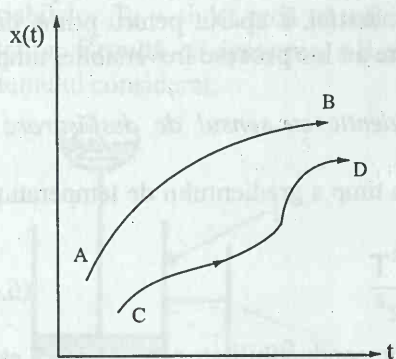


Fig. 6.1. a

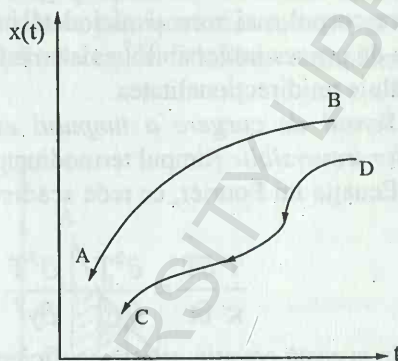


Fig. 6.1. b

Sistemele planetare fiind sisteme conservative rezultă că poziția traiectoriilor planetelor, de exemplu față de Soare, depinde de condițiile inițiale (Poincaré).

Propagarea undelor într-un mediu neabsorbant este, de asemenea, un proces reversibil. Propagarea undelor este descrisă de ecuația:

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial z^2} \quad (6.2)$$

În această ecuație v este viteza de propagare iar a este elongația locală a undelor. Se observă că și această ecuație este invariantă în raport cu timpul.

La scară microscopică ecuațiile lui Newton și Hamilton au fost înlocuite cu ecuația temporală a lui Schrodinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U(x, y, z) \psi \quad (6.3)$$

care, de asemenea, este invariantă în raport cu timpul. Într-adevăr, la înlocuirea lui t cu $(-t)$ și a funcției ψ cu conjugata sa, ψ^* , ecuația rămâne aceeași. În consecință, la nivel atomic fenomenele sînt reversibile.

Revenind la mișcarea mecanică, practica arată că nu există mișcare fără frecare. În acest caz, mișcarea unui corp în sensul direct, între două puncte, nu mai este reversibilă cu mișcarea aceluiași corp în sensul invers. De asemenea, mișcarea planetei Pământ nu este total reversibilă datorită frecării acesteia cu atmosfera terestră și a mareelor.

Pe de altă parte, în 1811 Fourier enunță legea propagării căldurii între două corpuri cu temperaturi diferite: *fluxul de căldură de la corpul cald către corpul rece este proporțional cu gradientul de temperatură dintre aceste corpuri.*

Această lege presupune un sens de desfășurare a propagării căldurii.

Întotdeauna, căldura se propagă de la sine, în mod natural, de la corpul mai cald către corpul mai rece și niciodată invers. Astfel, a apărut pentru prima dată noțiunea de proces ireversibil. În sisteme în care au loc procese ireversibile, timpul își dezvăluie unidirecționalitatea.

Sensul de curgere a timpului este identic cu sensul de desfășurare a proceselor ireversibile (timpul termodinamic).

Ecuția lui Fourier, ce redă scăderea în timp a gradientului de temperatură, este:

$$\frac{1}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (6.4)$$

În această ecuație, κ este coeficientul de conductibilitate termică iar T este temperatura. Așa cum se observă, această ecuație nu mai este invariantă în raport cu timpul.

În concluzie, în acord cu Prigogine, se poate rezuma:

- *procesele care sînt descrise de ecuații invariante în raport cu timpul sînt procese reversibile;*
- *procesele care sînt descrise de ecuații ce nu sînt invariante în raport cu timpul se numesc procese ireversibile.*

6.1.1 Destinderea și comprimarea izotermă ca două procese reversibile

Deși procesul de destindere a mai fost analizat succint, vom discuta mai detaliat cele două procese, destinderea și comprimarea, pentru a obține informații suplimentare privind condițiile de reversibilitate a acestor două procese.

Să considerăm un gaz închis într-un cilindru (1). Acest cilindru este introdus într-un termostat (2) care are rolul de a menține temperatura gazului constantă (fig. 6.2.). Se înțelege că temperatura gazului trebuie să fie mereu egală cu temperatura termostatului. În caz contrar, diferența de temperatură ar duce la un dezechilibru. Deasupra pistonului se adaugă un număr mare de greutateți, care inițial se vor considera de valori infinit mici. Când gazul din interiorul cilindrului are temperatura termostatului, deci constantă, presiunea din interiorul cilindrului, $p_{\text{sist.}}$, este egală cu presiunea exterioară, $p_{\text{ext.}}$, creată de greutatețile mici. Pentru a obține o destindere izotermă a gazului ($T=\text{constant}$), trebuie ca deplasarea pistonului contra presiunii exterioare să se facă extrem de încet. Numai astfel se realizează un timp suficient pentru transferul de căldură de la termostat la gazul din interiorul cilindrului, care s-ar răci ușor în timpul destinderii. Astfel temperatura gazului rămîne constantă.

O destindere extrem de lentă a gazului presupune ca presiunea exterioară să fie infinitezimal mai mică decît presiunea din interior. Deci, dacă $p_{\text{sist.}}=p$, atunci

$p_{\text{ext}} = p + dp$. Acest deziderat se poate realiza luînd treptat cîte o greutate de valoare infinitesimală de deasupra pistonului, greutate care contribuie tocmai cu presiunea infinitesimală dp . În aceste condiții, se obține o izotermă care, aproximativ, poate fi considerată că se suprapune peste izoterma ideală AB reprezentată în fig. 6.3.

Fiecare punct de pe izotermă ideală AB, caracterizat de valori constante ale variabilelor T , p și V , redă un echilibru dintre presiunea din interior și cea din exterior. Rezultă că izoterma AB exprimă starea de echilibru termodinamic a sistemului considerat.

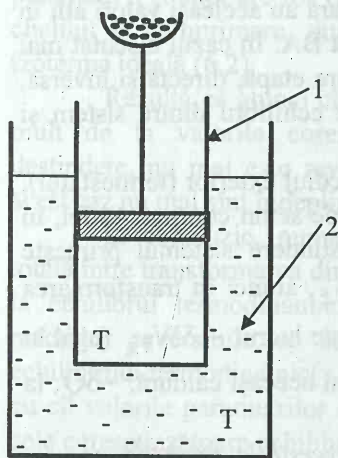


Fig. 6.2.

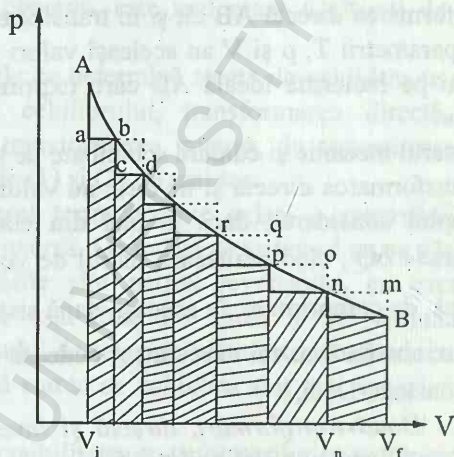


Fig. 6.3.

Deoarece, $p_{\text{sist.}} \approx p_{\text{ext.}} = p$, lucrul de volum executat de sistem în procesul de destindere este dat de ecuația (4.121):

$$-W_{T,\xi} = Q_{T,\xi} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Acest lucru de volum executat de sistem în procesul de destindere este maxim, deoarece există aproximativ un echilibru între presiunea ce acționează din partea gazului asupra pistonului și presiunea ce acționează din exterior asupra acestuia. Lucrul executat este dat de suprafața V_iABV_f .

Acum să realizăm transformarea inversă, de comprimare a gazului. Să adăugăm treptat cîte o greutate de aceeași valoare infinitesimală ca și cele îndepărtate. Presiunea exterioară, $p_{\text{ext.}}$, în acest caz este infinitesimal mai mare decît presiunea din interiorul sistemului, $p_{\text{sist.}}$. Deoarece comprimarea este foarte lentă, energia care apare în procesul de comprimare are timpul necesar de a se transfera sub formă de căldură către termostat și deci $T = \text{constant}$. În aceste condiții funcția $p = f(V)_T$ conduce, aproximativ, la aceeași izotermă ideală BA. Lucrul mecanic

consumat în procesul de comprimare este aproximativ egal dar de semn contrar cu cel executat în timpul destinderii, adică:

$$W_{T,\xi} = -Q_{T,\xi} = -nRT \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (6.5)$$

Din analiza exemplului de mai sus, se poate afirma că transformarea directă AB, de destindere, este reversibilă cu transformarea inversă BA, de comprimare, dacă:

1) parametrii ce caracterizează fiecare etapă intermediară au aceleași valori atât în transformarea directă AB cât și în transformarea inversă BA. În cazul discutat mai sus, parametrii T , p și V au aceleași valori pentru fiecare etapă, directă și inversă, numai pe izoterma ideală AB care exprimă starea de echilibru dintre sistem și mediu.

2) lucrul mecanic și căldura schimbate de sistem cu mediul exterior (termostatul), în transformarea directă și inversă, au valori egale dar de semn contrar. Astfel, în exemplul considerat, dacă în una din etapele de destindere sistemul primește căldura $+\delta Q$, când realizează lucrul de volum $-\delta W_{T,\xi}$, atunci în transformarea inversă, de comprimare, în aceeași etapă sistemul primește lucrul $+\delta W_{T,\xi}$ (egal în valoare absolută cu cel executat) și cedează termostatlui aceeași căldură, $-\delta Q$, la $T = \text{constant}$. Deci,

Două transformări, directă și inversă, sînt reversibile dacă acestea nu aduc modificări nici sistemului și nici mediului.

Să observăm că, cel puțin teoretic, se realizează transformări reversibile dacă valorile parametrilor ce caracterizează starea de echilibru sînt îndepărtate infinitesimal de la valorile corespunzătoare stării de echilibru. Totuși, trebuie subliniat ca cele doua procese, de destindere și de comprimare nu se realizează în mod natural, de la sine, ci artificial, prin intervenția experimentatorului. Vom vedea că, în cazul sistemelor chimice, sînt reacții care se desfășoară reversibil, în mod natural, chiar și în imediata vecinătate a echilibrului termodinamic.

În continuare, să analizăm în ce condiții cele două procese, de comprimare și destindere, sînt ireversibile. În acest scop, vom presupune că greutatea de deasupra pistonului nu mai sînt de valori infinit mici. În acest caz, îndepărtînd o greutate, presiunea exterioară se va micșora rapid pînă la o valoare corespunzătoare punctului a iar gazul începe să se destindă contra presiunii exterioare pînă ajunge în b. Deoarece destinderea se realizează rapid, transferul de căldură de la termostat la cilindru nu se realizează atît de rapid și $T_{\text{sist}} < T_{\text{termostat}}$. De îndată ce cele două temperaturi nu mai sînt egale, transformările nu mai sînt reversibile. În punctul b, de coordonate p_2V_2 , gazul atinge izoterma ideală, cînd sistemul se găsește iarăși în echilibru. Lucrul de volum executat de sistem în timpul destinderii este dat de suprafața hașurată aV_1V_2b și nu de suprafața cuprinsă sub curbă, AV_1V_2b ce corespunde la un lucru maxim. În punctul b, de coordonate p_2V_2 , se mai ia o

greutate de aceeași valoare ca și mai înainte. Iarăși sistemul mai suferă o destindere și execută lucrul de volum dat de suprafața cV_2V_3d . În final, după numeroase destinderi, gazul ajunge în starea finală B, de coordonate p_fV_f . De observat că lucrul de volum total, dat de suma ariilor hașurate, este mai mic decât aria de sub izoterma ideală, care corespunde la lucrul de volum maxim, dat de (6.2).

Acum, să considerăm transformarea inversă, de comprimare. Se va adăuga câte o greutate de aceeași valoare ca și cele îndepărtate.

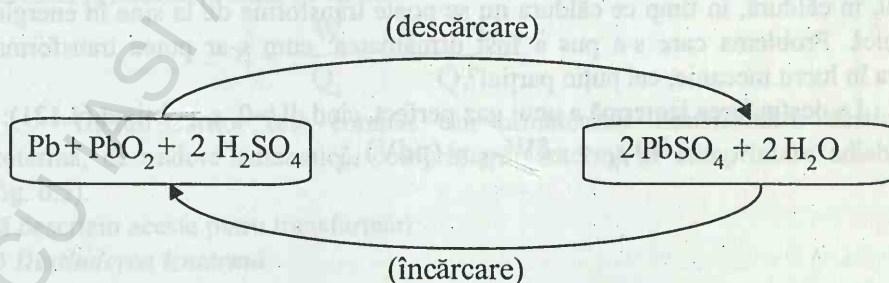
Presiunea exterioară va crește rapid pînă la o valoare corespunzătoare punctului n și apoi are loc o comprimare pînă în punctul m de pe izotermă. Lucrul cheltuit la comprimare, după cum se observă, este mai mare decât cel de sub izoterma ideală (6.2).

Rezultă că atunci cînd variabilele ce determină starea de echilibru se abat mult de la valorile corespunzătoare echilibrului, transformarea directă, de destindere, nu mai este reversibilă cu transformarea inversă, de comprimare. În acest caz nu mai sînt îndeplinite condițiile (1) și (2) de mai sus.

În concluzie, numai la echilibrul termodinamic există o reversibilitate totală între transformarea directă și cea inversă. De îndată ce sistemul nu se găsește la echilibrul termodinamic, transformările sînt parțial reversibile, cu excepția reacțiilor reversibile ce se realizează, așa cum am spus, și în vecinătatea echilibrului termodinamic (v. cap. 10). Gradul de reversibilitate este cu atît mai mare cu cît valorile parametrilor ce determină starea de echilibru sînt mai apropiate de cele corespunzătoare echilibrului.

La echilibrul termodinamic, reversibilitatea transformărilor se realizează în mod natural, de la sine, fără o intervenție din afară. Reversibilitatea în acest caz se datorează fluctuațiilor moleculare din interiorul sistemului, fluctuații ce sînt independente de voința noastră. Să observăm că echilibrul termodinamic include transformările reversibile, dar acestea din urmă nu includ, în general, echilibrul. Într-adevăr, în exemplul discutat, s-au realizat transformări aproximativ reversibile prin adăugarea și îndepărtarea unor greutăți de valori infinitezimale, dar artificial. Un exemplu de doua transformări total reversibile îl constituie topirea și solidificarea substanțelor la T topire (topirea și înghețarea apei la $T = 273,16\text{K}$).

În continuare, se va analiza un exemplu din electrochimie. Să considerăm acumulatorul cu plumb. Reacțiile globale care au loc în procesul de descărcare și încărcare sînt:



Deși reacția directă se realizează în mod spontan, nu întreaga energie chimică a sistemului se transformă în energie electrică. O parte se pierde sub formă de căldură.

Reacția inversă, de încărcare, se realizează numai cu consum de energie electrică din afară. Experimental, s-a constatat că nici energia electrică nu se transformă integral în energie chimică. O parte se pierde tot sub formă de căldură.

Rezultă că transformarea directă (descărcarea) și transformarea inversă (încărcarea) nu sînt reversibile. Cele două reacții sînt *inversabile* și nu reversibile (v.cap.10). Reacțiile chimice, în general, sînt considerate a fi ireversibile. Între reacțiile total ireversibile (reacțiile de combustie), ce se realizează spontan, natural, și reacțiile reversibile (reacțiile de esterificare), ce se realizează tot în mod natural, există un spectru larg de reacții cu grade diferite de ireversibilitate.

În încheiere, dăm un exemplu de două transformări, directă și inversă, total ireversibile. O bucată de gheață de 1kg la $T=273\text{K}$ pentru a se topi are nevoie de 334,8kJ. Conform principiului I al termodinamicii, este suficient ca o greutate de 1000kg să cadă de la înălțimea $h=34,16\text{m}$ asupra bucății de gheață de 1kg pentru a o topi ($E_p = mgh = Q_{\text{topire}}$). Experiența este realizabilă.

Transformarea inversă ar fi ca prin înghețarea unui kg de apă ce se află la $T=273\text{K}$, energia care se degajă, de 334,8kJ, să arunce o greutate de 1000kg la înălțimea de 34,16m. Fenomenul, posibil conform principiului I al termodinamicii, nu este realizabil în natură. Întrucît, transformarea inversă nu se realizează, rezultă că transformarea lucrului mecanic în căldură este ireversibilă cu transformarea inversă, în cazul acesta total ireversibilă.

Între transformările total reversibile, ce se realizează în mod natural numai la echilibrul termodinamic sau în vecinătatea acestuia (r. de esterificare) și transformările total ireversibile (unele din ele cu valoare practică), ce se realizează tot în mod natural, există transformări parțial reversibile, realizate artificial prin intervenția omului, de valori practice incontestabile. În cele ce urmează tocmai acest aspect îl vom studia.

6.2 Ciclul Carnot

S-a arătat mai sus că energia mecanică se transformă integral, în mod natural, în căldură, în timp ce căldura nu se poate transforma de la sine în energie mecanică. Problema care s-a pus a fost următoarea: cum s-ar putea transforma căldura în lucru mecanic, cel puțin parțial?

La destinderea izotermă a unui gaz perfect, cînd $dU=0$, s-a obținut (4.121):

$$\delta Q_{T,\xi} = -\delta W_{T,\xi} = (pdV)_{T,\xi}$$

sau

$$Q_{T,\xi} = -W_{T,\xi} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Deci, căldura primită de sistem se transformă integral în lucru de volum dacă $T_{\text{gaz}} = T_{\text{termostat}}$. Readucerea sistemului la starea inițială, printr-o comprimare izotermă pe aceeași cale, necesită exact lucrul mecanic $W = nRT \ln(V_f/V_i)$ pe care sistemul l-a efectuat în cursul destinderii. Rezultă că o astfel de transformare izotermă nu are nici o valoare practică ($W_{\text{dest}} + W_{\text{comp.}} = 0$)

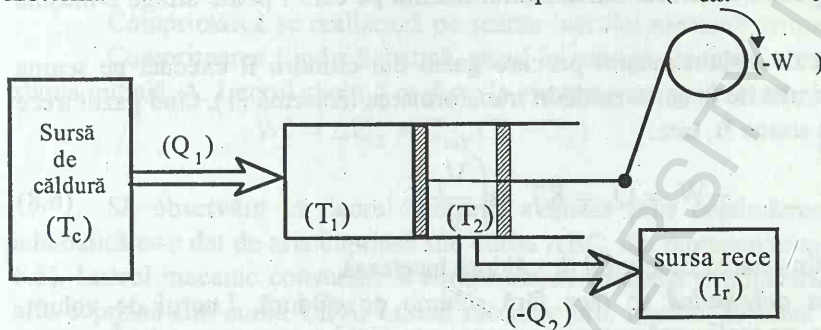


Fig. 6.4

Pentru a restitui sistemului un lucru mecanic mai mic decât cel pe care l-a realizat în procesul de destindere, trebuie ca revenirea la starea inițială, printr-o comprimare, să se facă pe o altă cale. Șirul transformărilor trebuie să închidă un ciclu. Pentru a obține o transformare ciclică trebuie ca, în anumite etape, să varieze și temperatura pe lângă p și V . Carnot a arătat cel dintâi (1824) că pentru a varia și temperatura trebuie să existe două surse de căldură, una la temperatură mai înaltă T_c (cazanul de aburi) și alta, sursa rece, la temperatură mai joasă T_r (condensatorul). În aceste condiții se poate realiza o transformare ciclică.

Motorul termic, un cilindru cu piston, capabil de a realiza un lucru mecanic, primește de la sursa caldă, căldura Q_1 . O parte din Q_1 se transformă în lucru mecanic pe care-l execută gazul din cilindru ($-W$) iar o parte ($-Q_2$) se cedează sursei reci (fig. 6.4). Diferența dintre Q_1 și Q_2 se transformă în lucru mecanic util, ce poate fi primit de un receptor exterior, adică

$$-W = Q_1 - (-Q_2) \quad (6.6)$$

Randamentul mașinii termice se definește ca raportul dintre lucrul mecanic executat și căldura primită de sistem:

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} \quad (6.7)$$

Ciclul Carnot este compus din următoarele transformări: destindere izotermă, destindere adiabatică, comprimare izotermă și comprimare adiabatică (fig. 6.5).

Să descriem aceste patru transformări:

1) Destinderea izotermă

Un mol de gaz din cilindru are în starea inițială, A, temperatura T_1 , volumul molar V_1 și presiunea, p_1 (fig. 6.5).

Datorită destinderii, gazul s-ar răci dacă nu ar primi căldură Q_1 de la sursa caldă de temperatură T_c . S-a arătat că destinderea izotermă este reversibilă numai dacă temperatura termostatului (a sursei calde) T_c este aceeași cu a gazului din cilindru, T_1 , și desigur pistonul alunecă fără frecare. În realitate $T_c \neq T_1$ și, deci, destinderea izotermă (1) nu este reversibilă. Totuși, considerarea reversibilității este necesară pentru a calcula randamentul maxim pe care-l poate atinge o mașină termică.

Lucrul de volum maxim pe care gazul din cilindru îl execută pe seama căldurii Q_1 , primită de la sursa caldă în transformarea izotermă (1), când gazul trece din starea A în starea B, este:

$$-W_1 = Q_1 = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6.8)$$

Cînd gazul a atins starea B, aportul de căldură încetează.

2) *Destinderea adiabatică* se face fără schimb de căldură. Lucrul de volum, executat de gaz, se realizează numai pe seama energiei interne a acestuia. În aceste condiții T_1 scade la T_2 (starea C). Lucrul de volum este:

$$W' = \Delta U_1 = C_{mv}(T_2 - T_1) \quad (6.9)$$

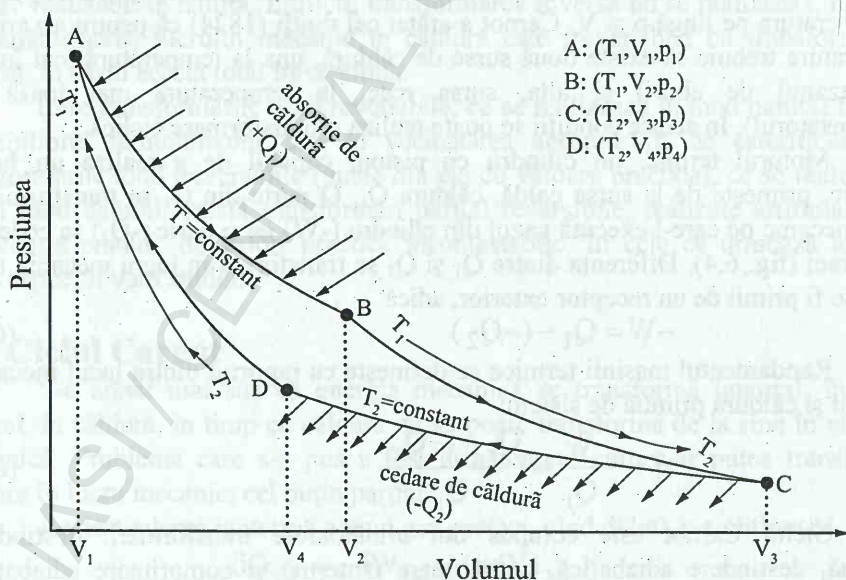


Fig. 6.5

3) *Comprimarea izotermă* începe din starea C, pe seama lucrului mecanic primit din exterior. În cursul comprimării, pentru ca T_2 să fie constant, gazul trebuie să

cedeze căldura Q_2 sursei reci de temperatură T_r . În acest caz trebuie să se admită că $T_2 = T_r$ pentru ca, comprimarea izotermă să fie considerată reversibilă.

Lucrul de volum primit și căldura cedată, cînd gazul trece din starea C în starea D, sînt:

$$W_2 = -Q_2 = -RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (6.10)$$

4) *Comprimarea adiabatică* începe din starea D cînd cedarea de căldură încetează.

Comprimarea se realizează pe seama lucrului mecanic primit din exterior.

Comprimarea fiind adiabatică, gazul își mărește energia internă și revine la starea inițială, A. Lucrul cheltuit ce duce la creșterea energiei interne este:

$$W'_2 = \Delta U_2 = C_{mv}(T_1 - T_2) \quad (6.11)$$

Să observăm că lucrul mecanic realizat prin destinderea izotermă și adiabatică este dat de aria cuprinsă sub curba ABC, din reprezentarea $p = f(V)$ (fig. 6.5). Lucrul mecanic consumat în comprimarea izotermă și adiabatică este dat de aria cuprinsă sub curba CDA. Lucrul mecanic util, maxim, furnizat unui receptor din mediul exterior este dat de aria cuprinsă de curba închisă ABCDA. Să calculăm acest lucru util realizat de sistemul considerat. În acest scop, se iau în considerație următoarele:

a) Lucrul mecanic produs în destinderea adiabatică este egal și de semn contrar cu lucrul mecanic primit de sistem în comprimarea adiabatică și deci,

$$W'_1 + W'_2 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C_{mv}(T_2 - T_1) + C_{mv}(T_1 - T_2) = 0 \quad (6.12)$$

Într-adevăr, variația energiei interne pe un contur închis este nulă.

b) Lucrul util este dat de diferența dintre lucrul mecanic executat de gaz în destinderea izotermă și lucrul mecanic primit în comprimarea izotermă sau, este dat de diferența dintre căldura primită de sistem, Q_1 și căldura cedată de sistem sursei reci, $(-Q_2)$. Deci, conform cu (6.8) și (6.10) avem:

$$-W = -W_1 - (+W_2) = Q_1 - (-Q_2) = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (6.13)$$

c) Folosind ecuațiile adiabatei (4.147), rezultă:

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (6.14)$$

Înlocuind (6.14) în (6.13), se obține:

$$-W = R(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (6.15)$$

Din (6.15) rezultă că lucrul primit de un receptor este cu atît mai mare cu cît diferența $(T_1 - T_2)$ și raportul V_2 / V_1 sînt mai mari.

Luînd în considerație definiția randamentului (6.7), avem:

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (6.16)$$

Rezultă că randamentul maxim al unui ciclu Carnot, în care toate transformările sînt reversibile, are expresia:

$$\eta_r = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (6.17)$$

Încă odată subliniem că (6.17) exprimă randamentul maxim al ciclului Carnot numai dacă $T_c = T_1$, $T_r = T_2$ și, de asemenea, neglijînd orice frecare, deci în condiții de reversibilitate totală. În condiții de ireversibilitate, deoarece $W_{ir} < W_r$, avem:

$$\eta_{ir} = \frac{-W_{ir}}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (6.18)$$

6.2.1 Concluziile ciclului Carnot

În acest scop vom scrie (6.17) astfel:

$$-W = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (6.17)'$$

Din (6.17)' rezultă următoarele concluzii:

1) Nu toată căldura Q_1 primită de mașina termică se transformă în lucru mecanic, W . Randamentul ciclului Carnot poate fi egal cu unitatea ($-W = +Q_1$) numai în două cazuri extreme:

a) $T_1 \rightarrow \infty$

b) $T_2 \rightarrow 0K$

Cum aceste cazuri extreme nu pot fi realizate, principiul doi al termodinamicii statuează:

Este imposibil să existe un motor care să transforme integral căldura primită în lucru mecanic, atunci cînd acesta realizează un ciclu închis de transformări.

2) Dacă $T_1 = T_2$, rezultă $W = 0$. Deci, un motor nu poate realiza un lucru mecanic dacă temperatura sursei calde este egală cu a sursei reci. În acord cu această concluzie, Planck enunță principiul doi astfel:

Nu se poate realiza un proces ciclic care să aibă ca unic rezultat preluarea căldurii de la o sursă și efectuarea unui lucru mecanic echivalent.

Rezultă că nu poate fi folosită imensa energie termică a apei oceanelor și mărilor pentru a obține un lucru mecanic, deoarece temperatura este uniformă.

Alte două concluzii extrem de importante se obțin din (6.6) scrisă astfel:

$$Q_1 = -W + (-Q_2)$$

Prin împărțire cu Q_1 , avem:

$$1 = \left| -\frac{W}{Q_1} \right| + \frac{|-Q_2|}{Q_1} \quad (6.19)$$

De aici rezultă:

3) Valoarea raportului $-W / Q_1$ măsoară gradul de reversibilitate al transformării căldurii în lucru mecanic și, conform cu (6.17), gradul de reversibilitate este egal chiar cu randamentul η_r .

4) Valoarea raportului $(-Q_2) / Q_1$ reprezintă o măsură a gradului de ireversibilitate al transformării căldurii în lucru mecanic și, după cum se observă, (vezi 6.19) este complementul randamentului, η_r . Acest raport reprezintă fracțiunea din energia termică ce nu se transformă în lucru mecanic.

Din analiza tuturor exemplelor discutate pînă aici, rezultă că reversibilitatea transformării unei forme de energie în altă formă de energie și invers reprezintă o idealizare. În practică nu există o asemenea reversibilitate.

Transformările reale (naturale) sînt parțial reversibile. Pornind de la aceste constatări, principiul doi al termodinamicii arată că în natură procesele decurg spontan în sensul degradării diferitelor forme de energii ordonate în căldură.

Întrucît căldura nu se transformă decît parțial în celelalte forme de energii, se spune că aceasta este o formă de energie parțial degradată. Energia chimică, electrică, mecanică, biologică, radiantă etc. sînt forme de energii ordonate.

Reversibilitatea cea mai mare se întîlnește la transformarea energiei mecanice în energie electrică și invers, sau a energiei chimice în energie electrică și invers etc. În aceste cazuri gradul de reversibilitate este de aproximativ 90%. Restul de $\approx 10\%$ se pierde tot sub formă de căldură în mediul înconjurător. Rezultă că trecerea de la o formă de energie ordonată la o altă formă de energie, tot ordonată, se realizează cu un grad mare de reversibilitate (randament mare). În schimb, trecerea de la o formă de energie ordonată la energia termică dezordonată se face cu un mare grad de ireversibilitate. În general, trecerea de la ordine la dezordine este ireversibilă și se datorează interacțiunilor dintre părțile constitutive ale sistemului (frecarea, ciocnirile moleculare etc.).

Vom discuta noțiunea de ireversibilitate prin intermediul *entropiei*. Așa cum vom dovedi, *entropia este o măsură a gradului de ireversibilitate al transformărilor fizice, chimice, biochimice etc., o măsură a degradării energiei ordonate în energie dezordonată în sisteme în evoluție.*

Aplicația 6.1

Un mol de oxigen, la temperatura inițială $T_1 = 373\text{K}$, este supus unui ciclu Carnot ideal (reversibil). După destinderea izotermă, volumul crește de două ori față de cel inițial, adică $V_2 = 2V_1$, iar după destinderea adiabatică volumul s-a mărit de trei ori față de cel inițial,

$V_3=3V_1$. După comprimarea izotermă și adiabetică volumul a revenit la cel inițial. Dacă $\gamma = C_{mp}/C_{mV} = 1,4$ în cazul oxigenului, să se calculeze:

- lucrul de volum realizat de gaz pe fiecare transformare;
- lucrul global pe întregul ciclu de transformări și
- randamentul ciclului Carnot reversibil.

Rezolvare

a) 1. Lucrul de volum maxim pe care gazul îl execută în procesul de destindere izotermă, pe seama căldurii primite de la sursa caldă, este dat de expresia (6.8):

$$-W_1 = Q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Înlocuind avem:

$$-W_1 = Q_1 = 8,314 \cdot 373 \cdot \ln \left(\frac{2V_1}{V_1} \right) = +2149,53 \text{ J}$$

2. Lucrul de volum executat de sistem în dilatarea adiabetică se realizează pe seama scăderii energiei interne. Pentru evaluarea acestuia, utilizăm fie expresia (6.9):

$$W'_1 = \Delta U_1 = C_{mV} (T_2 - T_1)$$

fie expresia (4.161):

$$W'_1 = \Delta U_1 = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

Trebuie să aflăm C_{mV} și T_2 . Din relațiile $C_{mV} = C_{mp} - R$ și $C_{mp}/C_{mV} = \gamma$, găsim $C_{mV} = R/\gamma - 1 = 20,78 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Temperatura T_2 se află din (4.147).

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

de unde

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2V_1}{3V_1} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = 373 \cdot \left(\frac{2}{3} \right)^{0,4} = 317,2 \text{ K}$$

Înlocuind datele în (6.9) sau (4.161), avem:

$$W'_1 = \Delta U_1 = 20,78 \cdot (317,2 - 373) = -1159,52 \text{ J}$$

respectiv

$$W_1 = \Delta U_1 = \frac{1 \cdot 8,314}{0,4} \cdot (317,2 - 373) = -1159,52 \text{ J.}$$

3. A treia transformare din ciclul Carnot este comprimarea izotermă la temperatura T_2 . Comprimarea se realizează pe seama lucrului primit din exterior. Lucrul primit și căldura cedată se calculează cu (6.10):

$$W_2 = -Q_2 = -RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

Conform cu (6.14) avem:

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{2V_1}{V_1} = 2$$

sau

$$W_2 = -Q_2 = 8,3145 \cdot 317,2 \cdot \ln 2 = 1827,698 \text{ J}$$

4. Ca și comprimarea izotermă, comprimarea adiabatică se realizează cu aportul lucrului primit din exterior. Lucrul cheltuit și creșterea energiei interne sînt date de expresia:

$$W'_2 = \Delta U_2 = C_{mv}(T_1 - T_2) = \frac{R}{\gamma - 1} \cdot (373 - 317,2)$$

adică

$$W'_2 = \Delta U_2 = \frac{8,3145}{0,4} \cdot 55,8 = 1159,52 \text{ J}$$

b) Pentru a calcula lucrul global, așa cum s-a arătat și la partea teoretică, trebuie să observăm că lucrul realizat în destinderea adiabatică este egal și de semn contrar cu cel primit în comprimarea adiabatică, adică variația energiei interne este nulă:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = W'_1 + W'_2 = -1152,52 + 1152,52 = 0$$

Lucrul mecanic util realizat de sistem pe întreg ciclul Carnot este dat de suma lucrului realizat la destinderea izotermă și cel cheltuit la comprimarea izotermă:

$$W = W_1 + W_2 = -2149,53 + 1827,968 = -321,562 \text{ J}$$

c) Randamentul ciclului Carnot reversibil este dat de (6.17):

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Deci,

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{321,562}{2149,53} \cdot 100 = 14,96 \%$$

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{2149,53 - 1827,968}{2149,53} = \frac{321,562}{2149,53} \cdot 100 = 14,96 \%$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{373 - 317,2}{373} \cdot 100 = 14,96 \%$$

Observație:

Dacă fluidul motor (gazul din cilindru) conținea n moli atunci, evident, lucrul util executat de motor era de n ori mai mare la aceeași diferență de temperatură ($T_1 - T_2$), dar randamentul era același. Din expresia randamentului se observă că transformarea căldurii primite de la

sursa caldă în lucru mecanic se realizează cu un randament cu atât mai mare cu cât diferența de temperatură este mai mare.

6.3 Entropia

În paragraful precedent s-au discutat câteva procese reversibile și ireversibile. Am găsit că numai la starea de echilibru termodinamic procesele sînt total reversibile. În afara stării de echilibru procesele (transformările) sînt ireversibile (excepție, reacțiile chimice reversibile). Cu cît sistemul este mai departe de starea de echilibru cu atât gradul de ireversibilitate este mai mare.

În natură sînt foarte multe transformări care se realizează de la sine, în mod spontan. De exemplu, amestecarea a două gaze ce se găsesc la aceeași temperatură și presiune, sau amestecarea a două lichide miscibile în orice proporție. Aceste procese de amestecare sînt total ireversibile. Să observăm că procesele spontane se realizează în sensul care nu necesită efectuarea unui lucru asupra sistemului.

Dimpotrivă, pentru a inversa un proces ce s-a realizat în mod spontan trebuie să se consume un lucru (energie) din afară asupra sistemului. Cu cît un proces este mai spontan cu atât energia cheltuită pentru inversarea acestuia este mai mare. Separarea a două gaze ($N_2 + O_2$) necesită energii mari (presiuni mari pentru lichefiere și construcții de coloane pentru distilare).

Mai trebuie observat că după amestecarea celor două gaze sau lichide miscibile, starea de dezordine a sistemelor rezultate este mai mare decît înaintea amestecării. Deci, tendința sistemelor izolate este de a evolua spontan către o stare de dezordine maximă.

Principiul doi al termodinamicii permite obținerea unei funcții termodinamice care să indice evoluția spontană a unei astfel de transformări ireversibile. Această funcție se numește *entropie*.

Noțiunea de entropie a fost introdusă pe două căi diferite:

1. pe baza randamentului ciclului Carnot, cale urmată de Clausius, 1865.
2. prin termodinamica statistică, cale urmată de Boltzmann, 1896.

Ne vom ocupa mai întîi de prima cale. Vom reda calea urmată de Clausius, deși există și alte posibilități de a introduce noțiunea de entropie pornind de la ireversibilitatea transformărilor naturale.

S-a presupus că transformările din ciclul Carnot sînt reversibile. Cu aceste considerații s-a obținut expresia randamentului ciclului Carnot reversibil (6.17). Din expresia acestuia, avem:

$$\frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

de unde

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \quad (6.20)$$

sau

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (6.21)$$

Conform cu (6.20), raportul dintre căldura Q_1 primită de sistem și temperatura T_1 a sistemului este egal dar de semn contrar cu raportul dintre căldura $(-Q_2)$ cedată de sistem și temperatura T_2 , tot a sistemului (egală cu a sursei reci), dar după ce a suferit o destindere izotermă și una adiabatică.

Raportul dintre căldura primită sau cedată în condiții reversibile și temperatura pe care o are sistemul, la primire sau la cedare, duce la variația unei alte mărimi ce caracterizează sistemul. Această mărime se numește entropie și se notează cu S . Deci,

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} \quad (6.22)$$

În acord cu (6.22), când sistemul primește căldura Q_1 la T_1 , creșterea entropiei acestuia este:

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} \quad (6.23)$$

Când sistemul cedează căldura $(-Q_2)$ la T_2 , scăderea entropiei sistemului este dată de raportul,

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2} \quad (6.24)$$

Însă, conform cu (6.21) rezultă că, pe un ciclu Carnot reversibil, suma variațiilor de entropie este nulă:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \quad (6.25)$$

Luînd în considerație (6.21), (6.22) și (6.25), pe un ciclu închis avem:

$$\sum \frac{Q_r}{T} = \sum \Delta S = 0 \quad (6.26)$$

Să generalizăm (6.26). Orice ciclu Carnot reversibil (fig. 6.6) poate fi împărțit într-o infinitate de cicluri Carnot elementare și reversibile, fiecare conectat la sursa sa caldă de la care primește căldura elementară $\delta Q_1^{(i)}$ la T_1 și de sursa rece, căreia îi cedează căldura $\delta Q_2^{(i)}$ la T_2 (fig. 6.7).

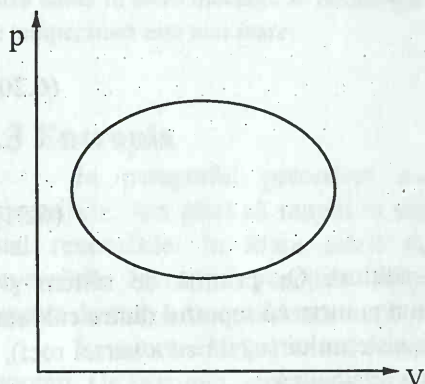


Fig. 6.6

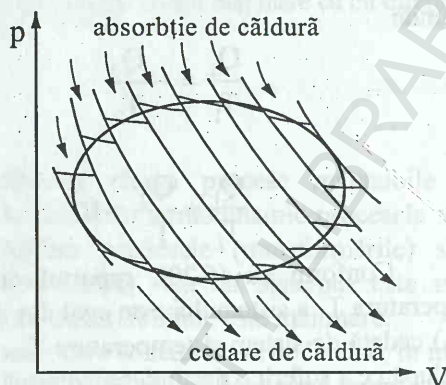


Fig. 6.7

Luând în considerație (6.21), pentru fiecare ciclu Carnot elementar reversibil, se pot scrie egalitățile:

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q_1^{(1)}}{T_1} + \frac{\delta Q_2^{(1)}}{T_2} &= 0 \\ \frac{\delta Q_1^{(2)}}{T_1} + \frac{\delta Q_2^{(2)}}{T_2} &= 0 \\ \vdots & \\ \frac{\delta Q_1^{(i)}}{T_1} + \frac{\delta Q_2^{(i)}}{T_2} &= 0 \\ \vdots & \\ \frac{\delta Q_1^{(n)}}{T_1} + \frac{\delta Q_2^{(n)}}{T_2} &= 0 \end{aligned} \quad (6.27)$$

Prin însumare se obține:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_1^{(i)}}{T_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_2^{(i)}}{T_2} = 0 \quad (6.28)$$

Întrucît cele două rapoarte sînt egale, în acord cu (6.26), avem:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_r^{(i)}}{T} = 0 \quad (6.29)$$

Dacă $n \rightarrow \infty$, atunci (6.29) devine:

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (6.30)$$

Integrala (6.30) se numește integrala lui Clausius și aceasta este nulă pentru orice ciclu cu transformări reversibile.

Evident, în acord cu (6.22), raportul dintre căldura elementară, δQ_r , cedată sau primită reversibil de sistem și temperatura, T , pe care o are sistemul la primire sau cedare, reprezintă variația elementară a entropiei sistemului, adică

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (6.31)$$

Rezultă că în ecuația (6.31) se poate introduce atât temperatura sistemului cât și temperatura mediului înconjurător deoarece în condiții de reversibilitate aceste temperaturi sînt practic egale, $T_{\text{sist}} \approx T_{\text{mediu}}$ (sistemul și mediul sînt în echilibru).

Din (6.30) și (6.31) rezultă că în transformări ciclice reversibile variația entropiei este nulă:

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (6.32)$$

Deci, procesele reversibile nu sînt producătoare de entropie (v.aplic. 6.2)

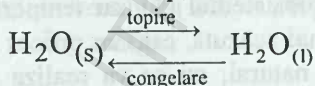
Pentru transformări finite, între două stări (1) și (2), din (6.31) avem:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \frac{Q_r}{T} \quad (6.33)$$

Atît (6.32) cît și (6.33) arată că în transformări reversibile entropia este o funcție de stare.

Aplicația 6.2

Să se calculeze variația de entropie a unui mol de apă la temperatura $T=273\text{K}$, ce urmează ciclul de transformări reversibile la $p_0 = 1\text{atm}$:



Se dă $Q_{\text{top}} = \Delta_{\text{top}} H_{\text{H}_2\text{O}(273, p_0)}^0 = +6,013 \cdot 10^3 \text{ J / mol}$.

Rezolvare:

În acord cu (6.32) avem:

$$\Delta S^0 = \oint dS^0 = \oint \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{S_{(s)}^0}^{S_{(l)}^0} dS + \int_{S_{(l)}^0}^{S_{(s)}^0} dS = \int_{(s)}^{(l)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(l)}^{(s)} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{sau } \Delta S^0 = S_{(l)}^0 - S_{(s)}^0 + S_{(s)}^0 - S_{(l)}^0 = \frac{Q_{\text{top}}}{T_{\text{top}}} + \frac{Q_{\text{cong.}}}{T_{\text{cong.}}} = \frac{6,013 \cdot 10^3}{273} - \frac{6,013 \cdot 10^3}{273} = 0$$

Rezultă că, într-adevăr, în transformări ciclice reversibile variația globală a entropiei este zero (topirea este reversibilă cu congelarea, la T și p constante).

6.3.1 Variația entropiei în transformări ireversibile

În cele ce urmează, pentru început, vom considera un sistem izolat format din două subsisteme, (1) și (2), ce se găsesc în contact prin intermediul unui perete diaterm. Temperaturile celor două subsisteme sînt T_1 respectiv T_2 , cu $T_1 > T_2$ (fig. 6.8).

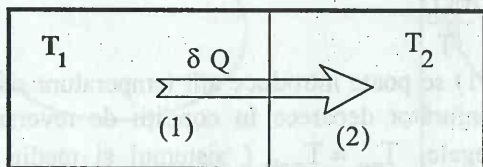


Fig. 6.8

Dacă $T_1 > T_2$, are loc un transfer de căldură de la subsistemul (1) la subsistemul (2). Cînd căldura δQ a părăsit subsistemul (1) traversînd în subsistemul (2), variația entropiei subsistemului (1) este $dS_1 = -\delta Q/T_1$, iar variația entropiei subsistemului (2) este $dS_2 = \delta Q/T_2$. Variația entropiei întregului sistem este dată de suma:

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} > 0$$

sau

$$dS = \delta Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) > 0 \quad (6.34)$$

Evident, cu cît diferența $(T_1 - T_2)$ este mai mare, cu atît fluxul de căldură, δQ ce se transferă este mai mare și deci variația de entropie este mai mare.

Transportul de căldură de la subsistemul (1), cu temperatura mai mare, către subsistemul (2), cu temperatura mai scăzută, este un proces total ireversibil.

Niciodată, de la sine, în mod natural, nu se va realiza un transport de căldură de la un corp mai rece către unul mai cald.

În acord cu (6.34) rezultă că procesele ireversibile sînt producătoare de entropie.

Cu cît diferența de temperatură dintre cele două subsisteme este mai mică, cu atît variația de entropie a întregului sistem este mai mică.

Cînd $T_1 - T_2 = dT \rightarrow 0$ și variația $dS \rightarrow 0$. La limită, cînd $dT = T_1 - T_2 = 0 \Rightarrow dS = 0$. În aceste condiții transferul de căldură de la un sistem la altul se realizează în ambele sensuri. De fapt, cele două fluxuri de căldură, de la (1) la (2) sau de la (2) la (1), sînt niște fluctuații. Procesele la echilibru, așa cum deja s-a spus, sînt total reversibile și deci $dS = 0$, adică entropia sistemului rămîne constantă.

Pentru a generaliza acest rezultat, ca și în cazul precedent, considerăm un ciclu Carnot sau oricare altul, în care transformările sînt ireversibile. Deci,

temperatura sursei calde, T_c , este diferită de temperatura fluidului motor, T_1 , și temperatura sursei reci, T_r , este diferită de temperatura fluidului motor, T_2 , după ce acesta a suferit o destindere izotermă și una adiabatică. Dacă transformările sînt ireversibile, din expresia randamentului, η_{ir} , dată de (6.18):

$$\frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

se obține:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (6.35)$$

sau

$$\sum \frac{Q_{ir}}{T} < 0 \quad (6.36)$$

Considerînd un ciclu Carnot ireversibil format dintr-un număr infinit de cicluri elementare, în care transformările sînt ireversibile, pe baza inegalității (6.36) avem:

$$\oint \frac{\delta Q_{ir}}{T} < 0 \quad (6.37)$$

Expresia (6.37) se numește inegalitatea lui Clausius.

Deoarece energia internă este o funcție de stare, variația elementară a acesteia pe un ciclu închis este nulă, indiferent dacă destinderea este reversibilă sau ireversibilă cu comprimarea. În aceste condiții putem scrie:

$$dU = \delta Q_r + (-\delta W_r) = 0$$

$$dU = \delta Q_{ir} + (-\delta W_{ir}) = 0$$

Intrucît lucrul mecanic realizat de un sistem în condiții reversibile este mai mare decît în condiții ireversibile ($\delta W_r > \delta W_{ir}$) din egalitățile de mai sus rezultă:

$$\delta Q_r > \delta Q_{ir} \quad (6.38)$$

Luînd în considerație (6.31) și (6.38) avem:

$$\frac{\delta Q_r}{T} > \frac{\delta Q_{ir}}{T} \quad \text{sau} \quad dS > \frac{\delta Q_{ir}}{T} \quad (6.39)$$

În virtutea inegalității (6.34), care arată că într-un sistem izolat în care au loc transformări ireversibile entropia crește, din (6.39) rezultă

$$dS > 0 \quad (6.40)$$

Inegalitatea (6.40) arată că într-un sistem izolat în care au loc transformări ireversibile, entropia acestuia crește. Entropia sistemului crește pînă cînd aceasta atinge valoarea maximă, S_{max} , ce caracterizează starea de echilibru termodinamic, cînd toate procesele sînt reversibile. La echilibru, cînd procesele sînt reversibile, neproducătoare de entropie, $dS_{max} = 0$.

6.3.2 Ecuația de bilanț a entropiei

Reunind ecuația (6.31), valabilă pentru transformări reversibile, cu inegalitatea (6.39), valabilă pentru transformări ireversibile, se obține:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (=, \text{ reversibil}) \quad (6.41)$$

Relația (6.41) reprezintă formularea matematică cea mai generală a principiului doi al termodinamicii. Din (6.41) avem:

$$TdS - \delta Q \geq 0 \quad (=0, \text{ reversibil}) \quad (6.42)$$

Evident, pentru transformări reversibile, când $\delta Q \equiv \delta Q_r$, din (6.42) sau (6.31) rezultă:

$$TdS - \delta Q_r = 0 \quad (6.43)$$

În cazul unui sistem închis, în interiorul căruia nu au loc transformări ireversibile, acesta poate realiza reversibil un schimb de căldură cu mediul exterior.

În acord cu (6.31) sau (6.43), variația entropiei sistemului la orice moment dat t este:

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (6.44)$$

Temperatura, T , de la numitor este aceeași, atât pentru sistem cât și pentru mediu, deoarece în astfel de condiții se poate realiza un schimb reversibil cu mediul (termostatul). Dimpotrivă, dacă în interiorul sistemului închis se realizează și procese ireversibile care, așa cum am arătat mai sus, sînt producătoare de entropie atunci (6.42) poate fi scrisă astfel:

$$TdS - \delta Q \equiv \delta Q' > 0 \quad (\text{ireversibil}) \quad (6.45)$$

În inegalitatea (6.45), $\delta Q'$ se numește *căldură necompensată* și apare ca un surplus în interiorul sistemului datorită proceselor ireversibile ce au loc. Deci, în transformări ireversibile întotdeauna $\delta Q' > 0$ și este nulă în transformări reversibile. Procesele ireversibile pot fi: reacțiile chimice, transportul de substanță de la un element de volum la altul datorită diferenței de concentrație, transport de căldură etc.

Noțiunea de căldură necompensată, producătoare de entropie, a fost introdusă de Clausius în 1865.

Din (6.45) obținem:

$$dS = \frac{\delta Q'}{T} + \frac{\delta Q}{T} \quad (6.46)$$

Notăm:

$$d_i S = \frac{\delta Q'}{T} \quad \text{și} \quad d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (6.47)$$

În (6.47), $d_i S$ reprezintă variația entropiei sistemului datorită proceselor ireversibile și $d_e S$ este variația entropiei sistemului datorită schimbului cu mediul.

Cu aceste notații, (6.46) ia forma:

$$dS = d_i S + d_e S \quad (6.48)$$

Ecuția (6.48), constituie ecuația de bilanț a entropiei. Luînd în considerație această ecuație, Ilya Prigogine arată că:

Entropia unui sistem, deschis sau închis, poate varia numai și numai din două motive:

- a) datorită proceselor ireversibile ce au loc în interiorul sistemului (termenul $d_i S$)
- b) datorită schimbului de entropie de la sistem către mediu sau de la mediu către sistem (termenul $d_e S$).

În continuare, vom analiza mai în detaliu fiecare termen al ecuației de bilanț (6.48). În orice sistem termodinamic (izolat, închis sau deschis) în care au loc transformări ireversibile, întotdeauna se creează entropie și deci,

$$d_i S = \frac{\delta Q'}{T} \geq 0 \quad (= 0, \text{ la echilibru}) \quad (6.49)$$

Este exclus să se creadă că ar fi posibil ca într-un element de volum variația $d_i S > 0$ iar în altul $d_i S < 0$. În orice element de volum în care se desfășoară procese ireversibile se realizează inegalitatea (6.49).

Cel de-al doilea termen, $d_e S$ din (6.48), poate fi pozitiv, negativ sau zero.

Pentru un sistem izolat, cînd $d_e S = \delta Q/T = 0$, în care se mai desfășoară transformări ireversibile, ecuația (6.48) devine:

$$dS = d_i S = \frac{\delta Q'}{T} > 0 \quad (6.50)$$

Inegalitatea (6.50) arată că în timpul elementar dt entropia sistemului crește cu dS . Creșterea entropiei sistemului izolat în unitatea de timp este:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q'}{dt} \right) > 0 \quad (6.51)$$

Entropia produsă în unitatea de timp se numește producție de entropie,

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q'}{dt} \right) > 0 \quad (6.52)$$

Inegalitățile (6.50), (6.51) sau (6.52) constituie *criteriul de evoluție* a unui sistem izolat către starea de echilibru. Acest criteriu se enunță astfel:

Într-un sistem termodinamic izolat, în care au loc transformări ireversibile, entropia acestuia crește pînă la starea de echilibru cînd atinge valoarea maximă, constantă, iar producția de entropie este nulă (fig. 6.9).

Deci, la starea de echilibru, (6.52) devine:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q'}{dt} \right) = 0 \quad (6.53)$$

Rezultă că la starea de echilibru producția de entropie este zero deoarece, în aceste condiții, procesele sînt reversibile, neproducătoare de entropie.

La starea de echilibru termodinamic, toate variabilele de stare T , p , V , U , H , S sau concentrațiile componentelor din sistem rămân la valori constante.

Într-un sistem izolat, aflat la starea de echilibru, orice perturbație δa_i a unei variabile sau parametru, a_i , de la valoarea corespunzătoare stării de echilibru, $a_{i\text{eq}}$, conduce la o scădere a entropiei (fig. 6.9), adică

$$\delta S = S_f - S_{\text{eq}} < 0 \quad (6.54)$$

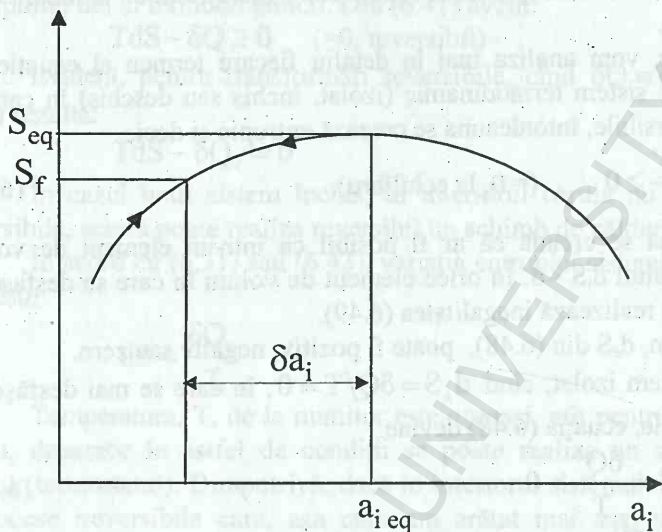


Fig. 6.9

Inegalitatea (6.54) constituie *criteriul de stabilitate* a echilibrului termodinamic.

Într-adevăr, această inegalitate exprimă că evoluția unui sistem izolat, pornind din starea de echilibru termodinamic datorită fluctuațiilor sau perturbațiilor, este imposibilă, intrînd în contradicție și cu inegalitatea (6.50) care exprimă criteriul de evoluție către starea de echilibru. În astfel de sisteme izolate, ce se găsesc în starea de echilibru termodinamic, orice fluctuație sau perturbație regresează. Fluctuațiile nu se pot amplifica pentru că nu există gradienti pe frontiera sistemului.

Așa cum s-a spus, un sistem izolat nu realizează nici schimb de substanță și nici schimb de energie cu mediul exterior, oricare ar fi natura energiei. Pentru un sistem izolat, în acord cu (4.24) avem:

$$\delta Q = dU + p dV = 0$$

Produsul $p dV = 0$ arată că sistemul nu poate schimba cu mediul exterior nici chiar un lucru de dilatare. Rezultă că pereții sistemului sînt extrem de rigizi și deci volumul sistemului izolat este constant.

Deoarece, $\delta Q = 0$, $p dV = 0$ rezultă că și $dU = 0$.

În concluzie, un sistem izolat se caracterizează prin energie internă constantă, $U=const.$ și volum constant, $V=const.$

În anul 1865 Clausius enunță cele două principii ale termodinamicii printr-o formulare cosmologică:

I. Energia Universului este constantă (Die Energie der Welt ist Konstant).

II. Entropia Universului tinde către un maxim (Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu).

Enunțurile acestor două principii constituie adevăruri de necontestat.

Toate experimentele din fizică, chimie, inclusiv cele realizate în domeniul nuclear, arată că energia unui sistem izolat rămâne constantă.

Entropia Universului crește deoarece, așa cum am aratat, există o tendință universală de degradare a energiei ordonate în energie dezordonată, adică în căldură. Această căldură raportată la temperatura mediului reprezintă creșterea entropiei acestuia. Deci, deși energia Universului rămâne constantă, entropia acestuia crește pe seama degradării energiei ordonate în energie dezordonată. Vom reveni la o nouă reformulare a principiului doi, după interpretarea statistică a entropiei.

6.3.3 Variația entropiei în procese fizice reversibile

Am arătat, deja că în procese reversibile variația entropiei pe un ciclu închis este nulă (v. (6.32)):

$$\oint dS = \oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

În continuare, pe cazuri concrete, vom calcula variația entropiei în procese fizice reversibile, ce se desfășoară între două stări, starea (1) și starea (2). Le numim reversibile pentru că procesul direct $((1) \rightarrow (2))$ este reversibil cu procesul invers $((1) \leftarrow (2))$, astfel că suma variațiilor de entropie $\Delta S_{(1 \rightarrow 2)} + \Delta S_{(1 \leftarrow 2)} = 0$.

Ne vom referi la variația de entropie în procesele de încălzire și răcire, tranzițiile de fază, destinderea și comprimarea unui gaz ideal etc.

În absența reacțiilor chimice și în condiții de reversibilitate, înlocuind (4.26) și (4.58):

$$\delta Q = dU + p dV$$

respectiv,

$$\delta Q = dH - V dp$$

în (6.31):

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

avem succesiv:

$$dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} = \frac{C_v dT}{T} + p \frac{dV}{T} \quad (6.55)$$

și

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dp}{T} = \frac{C_p dT}{T} - V \frac{dp}{T} \quad (6.56)$$

Înlocuind în (6.55) și (6.56), $C_v = nC_{mv}^0$ și $C_p = nC_{mp}^0$, avem respectiv:

$$dS = nC_{mv}^0 \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} \quad (6.57)$$

și

$$dS = nC_{mp}^0 \frac{dT}{T} - V \frac{dp}{T} \quad (6.58)$$

Folosind aceste ecuații generale, vom analiza variația entropiei pentru diferite procese fizice cu comportare perfectă. (Pentru sisteme reale; gaze reale și faze condensate v. 7.6.1).

6.3.3a Variația entropiei cu temperatura

La volum și respectiv presiune constante, ecuațiile (6.57) și (6.58), după integrare, devin:

$$\Delta S_v = n \int_{T_i}^{T_f} C_{mv}^0 \frac{dT}{T} = n \int_{T_i}^{T_f} (C_{mp}^0 - R) \frac{dT}{T} \quad (6.59)$$

și

$$\Delta S_p = n \int_{T_i}^{T_f} C_{mp}^0 \frac{dT}{T} \quad (6.60)$$

Dacă intervalul de temperatură ($T_f - T_i$) nu este mare, se poate considera că $C_{mp}^0 = \text{const.}$ și ecuațiile de mai sus devin, respectiv:

$$\Delta S_v = nC_{mp}^0 \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (6.61)$$

$$\Delta S_p = nC_{mp}^0 \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (6.62)$$

La ridicarea temperaturii sistemului, $T_f > T_i$, entropia sistemului crește.

Creșterea entropiei este mai pronunțată la $p = \text{const.}$ decât la volum constant (v. (6.61) și 6.62)). În procesul de răcire de la T_f la T_i , avem:

$$\Delta S_v = nC_{mp}^0 \ln \frac{T_i}{T_f} - nR \ln \frac{T_i}{T_f} \quad (6.63)$$

și

$$\Delta S_p = nC_{mp}^0 \ln \frac{T_i}{T_f} \quad (6.64)$$

Pe un ciclu închis, $T_i \leftrightarrow T_f$, adunînd (6.61) cu (6.63) și (6.62) cu (6.64), rezultă:

$$\oint dS_v = nC_{mp}^0 \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{T_f}{T_i} + nC_{mp}^0 \ln \frac{T_i}{T_f} - nR \ln \frac{T_i}{T_f} = 0$$

$$\oint dS_p = nC_{mp}^0 \ln \frac{T_f}{T_i} + nC_{mp}^0 \ln \frac{T_i}{T_f} = 0$$

Deci, pe un ciclu închis de transformări reversibile, variația entropiei este nulă.

6.3.3b Variația entropiei în tranziții de fază

În cazul tranzițiilor de fază, la $p = \text{const}$, temperatura rămîne constantă. Din acest motiv transformările, de la o stare la alta (directe și inverse), sînt reversibile. Luînd în considerație (6.33), pentru un mol de substanță pură, avem:

$$\Delta_{tr} S_m^0 = \int_1^2 dS = \frac{Q_{tr}^0}{T_{tr}} = \frac{\Delta_{tr} H_m^0}{T_{tr}} = \frac{H_{m(2)}^0 - H_{m(1)}^0}{T_{tr}} = S_{m(2)}^0 - S_{m(1)}^0 \quad (6.65)$$

Dacă, $\Delta_{tr} H_m^0 > 0$ ca de exemplu, $\Delta_{sub} H_m^0, \Delta_{top} H_m^0$, atunci $\Delta_{tr} S_m^0 > 0$. Rezultă că în stare lichidă sau în stare de vapori, sistemele au o entropie mai mare decît în stare solidă, respectiv lichidă. Moleculele sau atomii (ionii) au o mișcare dezordonată mai mare, au mai multe grade de libertate.

Așa cum s-a mai spus, trecerea de la ordonat la dezordonat este însoțită de o creștere a entropiei sistemului. Dimpotrivă, trecerile din fază de vapori în fază lichidă sau din fază lichidă în solidă sînt însoțite de o scădere a entropiei. Numărul gradelor de libertate în faze condensate scade considerabil.

În tabelul de mai jos se dau entropiile molare de vaporizare pentru cîteva substanțe, la temperatura de fierbere la $p = 1 \text{ atm}$, calculate cu (6.65).

compus	$\Delta_{vap} H^0 \text{ kJ/mol}$	$T_f \text{ (K)}$	$\Delta_{vap} S^0 \text{ (J/molK)}$
apă	40,70	373,15	109,10
alcool etilic	40,00	351,43	113,70
benzen	30,80	353,10	87,22
tetraclorură de carbon	30,02	349,25	85,95
hexan	28,83	341,89	84,37
ciclohexan	30,1	353,85	85,06

Din acest tabel se observă că lichidele nepolare au aproximativ aceeași entropie molară de vaporizare. În schimb, lichidele care prezintă legături de hidrogen au entropia de vaporizare mai mare.

Din punct de vedere molecular, calitativ, aceste diferențe se pot explica relativ ușor. În stare de vapori, moleculele oricărei substanțe au aceleași grade de libertate, realizând aceeași dezordine. În schimb, în apa lichidă sau alcool etilic lichid, datorită legăturilor de hidrogen, moleculele prezintă un oarecare aranjament regulat, deci se găsesc într-o stare mai ordonată decât moleculele din hexanul lichid, de exemplu.

6.3.3c Variația entropiei în procesul de destindere și comprimare izotermă a unui gaz perfect

Analiza destinderii izoterme, reversibilă cu comprimarea, s-a realizat detaliat în paragraful 6.1.1. Aici vom prelua ecuațiile obținute. În procesul de destindere izotermă, sistemul execută un lucru de expansiune contra presiunii exterioare ($p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p$). Pentru a se realiza condiția $T_{\text{sist}} = T_{\text{med}} = T = \text{const.}$, sistemul trebuie să primească energie sub formă de căldură de la termostat. În acord cu (4.8) sau (6.2), avem:

$$(-W_{\text{rev}})_{\text{dest}} = (Q_{\text{rev}})_{\text{dest}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Variația entropiei în procesul de destindere izoterm-reversibilă se obține înlocuind (6.2) în (6.22):

$$(\Delta S)_{\text{dest}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (6.66)$$

Să observăm că entropia crește odată cu creșterea volumului pus la dispoziția gazului perfect. În procesul invers, de comprimare izotermă, care este reversibil cu cel de destindere izotermă, sistemul primește din exterior lucrul W_{rev} și cedează termostatului căldura Q_{rev} , astfel încât, mereu, $T_{\text{sist}} = T_{\text{med}} = T = \text{const.}$ În acest caz,

$$(W_{\text{rev}})_{\text{comp}} = (-Q_{\text{rev}})_{\text{comp}} = -nRT \ln \frac{V_i}{V_f} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

De unde variația entropiei în procesul de comprimare este:

$$(\Delta S)_{\text{comp}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (6.67)$$

Cu ajutorul ecuațiilor (6.66) și (6.67) vom analiza:

1. Variația entropiei pe un ciclu închis reversibil (destindere + comprimare).
2. Variația globală a entropiei (universului), $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{med}}$, în procesul de destindere sau comprimare în condiții reversibile.

1. Variația entropiei pe un ciclu închis este dată de suma dintre (6.66) și (6.67), adică :

$$\Delta S = \oint dS = (\Delta S)_{\text{dest}} + (\Delta S)_{\text{comp}} = \left(\frac{Q_{\text{rev}}}{T} \right)_{\text{dest}} + \left(\frac{Q_{\text{rev}}}{T} \right)_{\text{comp}}$$

sau

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} - nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \quad (6.68)$$

În acord cu integrala lui Clausius (6.32), ecuația (6.68) arată că variația entropiei pe un ciclu cu transformări reversibile este nulă.

2. Să analizăm variația globală a entropiei, sistem + mediu.

În procesul de destindere izotermă, căldura primită de sistem este egală și de semn contrar cu cea cedată de mediu sistemului și deci

$$Q_{\text{sist}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (6.69)$$

și
$$Q_{\text{med}} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (6.70)$$

respectiv
$$\Delta S_{\text{sist}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{\text{med}} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (6.70)'$$

Variația globală a entropiei sistemului și mediului este:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{med}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} - nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \quad (6.71)$$

Același rezultat se obține în procesul de comprimare.

Rezultă că variația globală a entropiei sistemului și mediului în condiții de reversibilitate, întotdeauna este nulă:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{med}} = 0 \quad (\text{reversibilitate}) \quad (6.72)$$

În concluzie, așa cum am mai spus, procesele reversibile nu aduc modificări nici sistemului și nici mediului cu care se află în echilibru.

6.3.3d Interpretarea moleculară a creșterii entropiei în procesul de destindere izotermă

În acest scop vom considera ecuația (6.66):

$$\Delta S_{\text{sist}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Cunoscînd că $R = N_A k_B$ unde N_A este numărul lui Avogadro iar k_B constanta lui Boltzmann, din (6.66) obținem:

$$\Delta S_{\text{sist}} = nN_A k_B \ln \frac{V_f}{V_i} = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (6.73)$$

În (6.73), N reprezintă numărul total de molecule din sistem.

În acord cu (6.73), fiecare moleculă din gazul ideal contribuie la creșterea entropiei în procesul de destindere cu $k_B \ln(V_f/V_i)$. Dacă presupunem că

$V_f / V_i = 2$, adică volumul a crescut de două ori, atunci fiecare moleculă a contribuit la creșterea entropiei cu $k_B \ln 2$, indiferent de natura gazului ideal. Dacă creșterea volumului era mai mare, evident și contribuția fiecărei molecule la creșterea entropiei era mai mare.

Să observăm că valoarea raportului (V_f / V_i) din (6.73) implică spațiul suplimentar pe care îl au moleculele la dispoziție cînd destinderea se realizează de la V_i la V_f . De aici, rezultă o concluzie de o mare însemnătate și anume: creșterea entropiei unui gaz ideal în procesul de destindere nu este o proprietate a moleculei înșăși, ci o proprietate a volumului pus la dispoziția moleculei. Într-adevăr, energia internă rămînînd constantă ($T = \text{const}$), numărul de molecule de asemenea, rezultă că entropia a crescut datorită faptului că în starea finală moleculele avînd un spațiu mai mare, acesta le conferă posibilitatea realizării unui număr mai mare de aranjamente (poziții relative unele față de altele). Cu alte cuvinte, în starea finală moleculele au o dezordine mai mare. Deci, așa cum am afirmat la începutul acestui subcapitol, există o a doua tendință naturală, generală, care contribuie la sensul de evoluție a sistemelor, este evoluția spre o stare de haos molecular, caracteristic echilibrului termodinamic.

Așadar, există o conexiune între creșterea entropiei și creșterea dezordinii moleculare. O tratare detaliată se va face la interpretarea statistică a entropiei.

6.3.3e Variația entropiei într-o destindere adiabetică reversibilă

În ecuația (6.57), înlocuind $p = nRT/V$ obținem:

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = nC_{mv}^0 \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (6.74)$$

În transformări adiabatice, sistemul nu realizează schimb de căldură cu mediul exterior și deci $\delta Q_r = 0$. În aceste condiții rezultă că variația entropiei sistemului este zero, $dS = 0$, adică entropia sistemului în transformări adiabatice reversibile, rămîne constantă, $S = \text{const}$.

Dacă $dS = 0$, din (6.74) obținem:

$$nC_{mv}^0 \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = 0 \quad (6.75)$$

Într-o destindere sau comprimare adiabetică finită, (6.75) ia forma:

$$nC_{mv}^0 \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0 \quad (6.76)$$

Destinderea fiind adiabatică, temperatura sistemului scade ($T_f < T_i$) și deci primul termen duce la scăderea entropiei sistemului. În schimb al doilea termen duce la creșterea entropiei sistemului deoarece $V_f > V_i$.

Invers, în cazul comprimării adiabatică primul termen duce la creșterea entropiei sistemului ($T_f > T_i$), în timp ce al doilea duce la scăderea entropiei acestuia ($V_f < V_i$).

Deoarece entropia sistemului rămîne constantă, atât la destindere cît și la comprimare într-o transformare adiabatică reversibilă, rezultă că cei doi termeni din (6.76) sînt egali și de semn contrar și deci:

$$nC_{mv}^0 \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (6.77)$$

Pentru a dovedi această egalitate, vom lua în considerație (4.147):

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1} \quad \text{sau} \quad \frac{T_f}{T_i} = \frac{V_i^{\gamma-1}}{V_f^{\gamma-1}} \quad (6.78)$$

Cu (6.78), egalitatea (6.77) devine:

$$nC_{mv}^0 \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} = nR \ln \frac{V_i}{V_f} \quad (6.79)$$

Aplicînd proprietățile logaritmilor avem:

$$C_{mv}^0 (\gamma - 1) = (C_{mp}^0 - C_{mv}^0) \left| \cdot \frac{1}{C_{mv}^0} \right|$$

de unde $\gamma - 1 - \gamma + 1 = 0$.

Această egalitate arată că, într-adevăr, cei doi termeni din (6.76), într-o transformare adiabatică reversibilă, aduc contribuții egale dar de semn contrar la variația entropiei. Din acest motiv, entropia rămîne constantă într-o transformare adiabatică. Pornind de la această realitate se poate obține încă un rezultat extrem de interesant. Într-adevăr, luînd în considerație (4.135):

$$dU_\xi = \delta Q_\xi - (pdV)_\xi$$

și impunînd $\delta Q_\xi = 0$ (transformare adiabatică), avem (4.136):

$$W_{\text{adiabatic}} = \Delta U_{\text{adiabatic}} = U_f - U_i$$

Egalitatea (4.136) arată că lucrul de expansiune, în condiții adiabatică, cedat de sistem mediului exterior, se realizează în exclusivitate pe seama energiei interne a sistemului. Invers, la o comprimare adiabatică, lucrul primit de sistem servește la creșterea energiei interne. În ambele cazuri entropia sistemului a rămas constantă. De aici rezultă că atunci cînd schimbul de energie dintre sistem și mediu se realizează prin lucru de volum, care este o formă de energie ordonată, entropia sistemului nu variază ci rămîne constantă. La același rezultat s-a ajuns cînd s-a discutat modificarea energiei sistemului prin schimb de lucru (v. cap. 4).

6.3.4 Variația entropiei în procesul de destindere izoterm-izobară

În continuare, vom dovedi că dacă destinderea unui gaz perfect se realizează în condiții izoterm-izobare, atunci variația totală a entropiei este pozitivă, adică

$$\Delta S_{(\text{univers})} = \Delta S_{(\text{sistem})} + \Delta S_{(\text{mediu})} > 0 \quad (6.80)$$

Deci, dacă presiunea mediului este constantă, $p = \text{const.}$, destinderea este ireversibilă.

Mai întâi trebuie să precizăm mai bine ce implică aceste condiții. Când ne referim la condiții izoterme, trebuie să înțelegem că temperatura sistemului este egală sau foarte apropiată de temperatura termostatului (a mediului) în care se găsește sistemul, $T_{\text{sist.}} \cong T_{\text{mediu}}$. Când ne referim la o transformare izobară, trebuie să înțelegem că presiunea externă ce se exercită asupra sistemului este constantă și nu presiunea din interiorul sistemului. Deci, presiunea din expresia (4.26), $\delta Q = p dV$, reprezintă presiunea externă. Însă, așa cum s-a precizat, când $p_{\text{sistem}} = p_{\text{ext}} = p$, transformările sînt reversibile. În schimb, când $p_{\text{sistem}} \neq p_{\text{ext}} = p$, vom dovedi că transformările sînt ireversibile și se realizează inegalitatea (6.80).

Să găsim expresiile celor doi termeni din (6.80) în condiții izoterm-izobare.

În acest sens, vom considera un cilindru prevăzut cu un piston, în interiorul căruia se găsește un gaz perfect. Acesta se introduce într-un termostat suficient de mare care, are rolul de a menține temperatura sistemului constantă (fig. 6.10). Evident, pentru a se produce o destindere trebuie ca presiunea sistemului, $p_{\text{sist.}}$, să fie mai mare decît presiunea exterioară, p , ce se menține constantă, $p_{\text{sist.}} > p$.

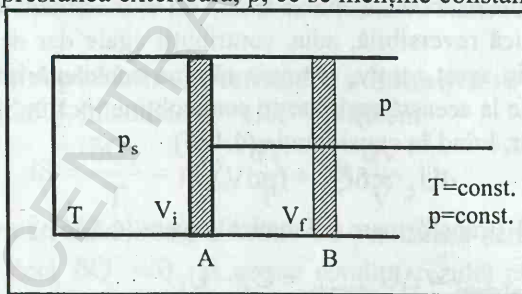


Fig. 6.10

Pentru ca temperatura sistemului să rămînă constantă în timpul destinderii de la V_i la V_f , acesta trebuie să primească căldură de la termostat (mediu). În condiții izoterme, în cazul gazelor perfecte, atît variația energiei interne a sistemului cit și a termostatului (mediului) sînt nule și din (4.26) avem:

$$Q_{\text{mediu}} = -p(V_f - V_i) \quad (6.81)$$

Variația entropiei mediului, datorită transferului de căldură, este:

$$\Delta S_{(\text{mediu})} = -\frac{p(V_f - V_i)}{T} \quad (6.82)$$

Variația globală a entropiei (sistem + mediu), în procesul de destindere la temperatură constantă, este dată de expresia:

$$dS_{(\text{univers})} = dS_{\text{sist}} + dS_{\text{mediu}} \quad (6.83)$$

sau, în acord cu (4.26), rezultă:

$$dS_{(\text{univers})} = \frac{p_{\text{sist}} dV}{T} - \frac{pdV}{T} \quad (6.84)$$

În (6.84), presiunea sistemului, p_{sist} , variază continuu în procesul de destindere al acestuia de la V_i la V_f (între A și B). Destinderea fiind izotermă, rezultă că în orice element de volum al cilindrului între A și B se poate aplica ecuația de stare a gazului perfect, adică

$$p_{\text{sist}} = \frac{nRT}{V} \text{ sau } \frac{p_{\text{sist}}}{T} = \frac{nR}{V} \quad (6.85)$$

În termenul al doilea din membrul drept al ecuației (6.84), p reprezintă, așa cum am mai spus, presiunea exterioară, care este constantă, egală cu cea din (6.81) sau (6.82).

Înlocuind (6.85) în (6.84) și integrînd, obținem:

$$\Delta S_{(\text{univers})} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} - p \frac{V_f - V_i}{T} \quad (6.86)$$

Rămîne de demonstrat că (6.86), obținută în condiții de ireversibilitate, este pozitivă, adică:

$$\Delta S_{(\text{univers})} = \Delta S_{(\text{sistem})} + \Delta S_{(\text{mediu})} > 0$$

În acest scop vom reveni la ecuația (6.81).

Căldura primită de sistem este egală dar de semn contrar cu lucrul de volum executat de sistem contra presiunii exterioare, p , adică

$$Q_{(\text{mediu})} = -p(V_f - V_i) = W_{\text{ir}} \quad (6.87)$$

Noi am demonstrat că un sistem execută un lucru de volum maxim numai în condiții de reversibilitate, adică cînd sînt îndeplinite condițiile $T_{\text{sist}} = T_{\text{med}}$ și presiunea sistemului p_{sist} este egală cu presiunea exterioară p , $p_{\text{sist}} = p$. În acest caz expresia lucrului este dată de (6.2):

$$-W_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Cum $W_{\text{rev}} > W_{\text{ir}}$, rezultă că într-adevăr, în condiții ireversibile, variația globală a entropiei, dată de (6.86), este pozitivă, adică:

$$\Delta S_{\text{univ}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} - p \frac{V_f - V_i}{T} > 0 \quad (6.88)$$

6.3.5 Entropia de amestecare a două gaze

În continuare se va examina creșterea de entropie asociată procesului de amestecare a două gaze perfecte ce nu reacționează. În acest scop, să considerăm un cilindru cu două pistoane 1 și 2 ce despart cilindrul în două compartimente; unul conține gazul A, iar celălalt gazul B. Pistoanele sînt semipermeabile: pistonul 1 este permeabil la gazul A și impermeabil la gazul B; pistonul 2 este permeabil la gazul B și impermeabil la gazul A (fig. 6.11).

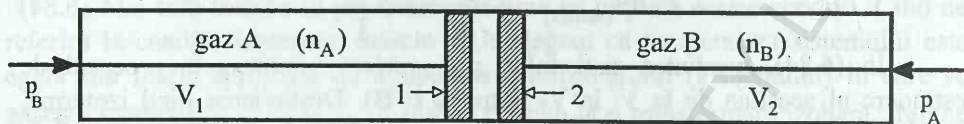


Fig. 6.11

Moleculele gazului A trec prin pistonul 1 și exercită o presiune asupra pistonului 2. Această presiune este echilibrată de presiunea exterioară p_A .

Moleculele gazului B trec prin pistonul 2 și exercită o presiune asupra pistonului 1. Această presiune este echilibrată de presiunea exterioară p_B . Întregul sistem este imersat într-un termostat și, deci, temperatura celor două gaze este aceeași și constantă. Dacă presiunile externe, p_A și p_B , sînt infinitezimal mai mici decît presiunile celor două gaze, atunci fiecare din cele două gaze vor expanda independent unul de altul și vor umple întregul volum al cilindrului, dat de $V_1 + V_2 = V$, și, deci, gazele se vor amesteca. Deoarece cele două gaze se comportă independent unul față de altul, variația de entropie, datorită măririi volumului, poate fi calculată pentru fiecare din ele separat, din relația (6.65). Astfel, pentru gazul A:

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_1} \quad (6.89)$$

și pentru gazul B:

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_2 + V_1}{V_2} \quad (6.90)$$

Variația totală a entropiei sistemului, după amestecarea gazelor, este:

$$\Delta_{\text{am}} S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_B R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 \quad (6.91)$$

Aplicația 6.3

Un mol de gaz perfect este destins izoterm între 10 dm^3 și 100 dm^3 la $T = 298 \text{ K}$.

a) Să se calculeze variația entropiei sistemului, a mediului (termostatului) și globală ($\Delta S_{\text{univers}}$) dacă destinderea este reversibilă.

b) Aceleași variații, dacă destinderea se realizează la presiune constantă, $p = 0,1 \text{ atm}$.

Rezolvare

a) În cazul destinderii izoterme și reversibile, aplicând ecuațiile (6.65) și (6.70), avem:

$$\Delta S_{(\text{sist})} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 1 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{100}{10} = 19,14 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

respectiv

$$\Delta S_{(\text{mediu})} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i} = -19,14 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Variația globală este dată de (6.71):

$$\Delta S_{(\text{univers})} = \Delta S_{(\text{sistem})} + \Delta S_{(\text{mediu})} = 19,14 + (-19,14) = 0.$$

b) În cazul destinderii la presiunea constantă de $p=0,1\text{atm}$ variația entropiei sistemului este data de primul termen din (6.86):

$$\Delta S_{(\text{sist})} = -nR \ln \frac{p_f}{p_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Cu datele problemei se poate calcula presiunea inițială, p_i , și finală, p_f , a sistemului:

$$p_i = 2,4777 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ și } p_f = 2,4777 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2.$$

Cu aceste date obținem:

$$\Delta S_{(\text{sist})} = -1 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{2,4777 \cdot 10^4}{2,4777 \cdot 10^5} = 8,314 \cdot \ln 10 = 19,14 \text{ J/K}$$

Variația entropiei mediului se calculează în condiții de ireversibilitate după expresia (6.82)

$$\Delta S_{(\text{mediu})} = -\frac{1,013 \cdot 10^4 \cdot (0,09 \text{ m}^3)}{298} = -3,059 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{(\text{univers})} = \Delta S_{(\text{sist})} + \Delta S_{(\text{mediu})} = 19,14 - 3,059 = +16,08 \text{ J/K}.$$

Deci, în cazul unui proces ireversibil entropia globală crește.

Aplicația 6.4

Un mol de argon la $T_1=293\text{K}$ este amestecat cu doi moli de azot la $T_2=323\text{K}$. Presiunile inițiale ale celor două gaze și presiunea finală după amestecare sînt egale. Cunoscînd $C_{\text{mp}(\text{Ar})}^0 = 20,8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ și $C_{\text{mp}(\text{N}_2)}^0 = 29,4 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, să se calculeze variația totală a entropiei datorită variației temperaturii și datorită creșterii de volum.

Rezolvare

Luînd în considerație (6.62) și (6.91) avem:

$$\Delta S_{\text{global}} = (\Delta S)_{\text{var.temp}} + (\Delta S)_{\text{amest.}} \quad (1)$$

unde

$$(\Delta S)_{\text{var.temp}} = n_{\text{Ar}} C_{\text{mp}(\text{Ar})}^0 \ln \frac{T}{T_1} + n_{\text{N}_2} C_{\text{mp}(\text{N}_2)}^0 \ln \frac{T}{T_2} \quad (2)$$

$$\text{și } (\Delta S)_{\text{amest.}} = n_{\text{Ar}} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_{\text{N}_2} R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (3)$$

Trebuie să calculăm temperatura finală, T , a amestecului. În acest scop se aplică ecuația calorimetriei:

$$n_{\text{Ar}} C_{\text{mpAr}}^0 (T - T_1) = n_{\text{N}_2} C_{\text{mpN}_2}^0 (T_2 - T)$$

de unde $T = 315,16\text{K}$. Introducând această valoare în (2) găsim:

$$(\Delta S)_{\text{var.temp}} = 1 \cdot 20,8 \ln \frac{315,16}{293} + 2 \cdot 29,4 \ln \frac{315,16}{323} = 0,033 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Pentru a calcula entropia de amestecare, trebuie să calculăm V_1 și V_2 ale celor două gaze la temperatura amestecului. Deci,

$$\left. \begin{aligned} pV_1 &= n_1 RT \Rightarrow V_1 = \frac{RT}{p} \\ pV_2 &= n_2 RT \Rightarrow V_2 = \frac{2RT}{p} \end{aligned} \right\} \Rightarrow V_1 + V_2 = \frac{3RT}{p}$$

Din (3) obținem:

$$(\Delta S)_{\text{amest}} = R \ln \frac{3RT}{RT} + 2R \ln \frac{3RT}{2RT} = 15,87 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

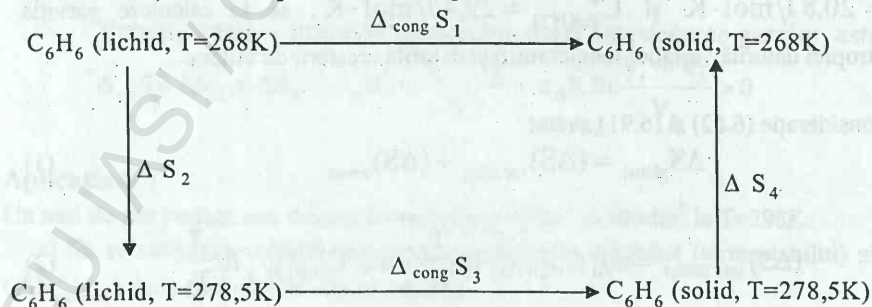
$$\Delta S_g = 0,033 + 15,87 = 15,909 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Aplicația 6.5

Temperatura de topire (congelare) a benzenului este $T = 278,5\text{K}$, iar entalpia de topire la această temperatură este $\Delta_{\text{top}} H^0 = 9956 \text{ J/mol}$. Benzenul este subrăcit de la această temperatură pînă la $T = 268\text{K}$. Dacă la $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa (N/m}^2\text{)}$, $C_{\text{mp(C}_6\text{H}_6)}^{(l)} = 127,3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ iar $C_{\text{mp(C}_6\text{H}_6)}^{(s)} = 123,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, să se calculeze variația de entropie ce însoțește procesul de congelare a benzenului subrăcit la $T = 268\text{K}$.

Rezolvare

Calculul variației de entropie se va face după următorul ciclu de transformări fizice:



$$\text{De unde: } \Delta_{\text{cong}} S_1 = \Delta S_2 + \Delta_{\text{cong}} S_3 + \Delta S_4$$

$$\text{sau } \Delta_{\text{cong}} S_1 = 1 \cdot C_{\text{mp}}^l \ln \frac{278,5}{268} - \frac{\Delta_{\text{cong}} H_{(T=278,5)}^0}{278,5} + 1 \cdot C_{\text{mp}}^s \ln \frac{268}{278,5}$$

$$\Delta_{\text{cong}} S_1 = 127,3 \cdot \ln \frac{278,5}{268} - \frac{9956}{278,5} + 123,6 \cdot \ln \frac{268}{278,5} = -35,67 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

6.3.6 Interpretarea statistică a entropiei

În subcapitolele anterioare s-a găsit că entropia crește în procesele de încălzire (v.6.62), tranziție de fază (v.6.65), destindere izotermă (v.6.73), de amestecare izotermă (v.6.91) etc. În toate aceste procese, și multe altele, sistemele trec de la o stare caracterizată de o anumită ordine la o stare de dezordine mai mare. Într-adevăr, în procesul de încălzire, chiar și a solidelor, energia primită de sistem sub formă de căldură duce la creșterea amplitudinii vibrațiilor atomilor sau ionilor din rețeaua cristalină în jurul pozițiilor de echilibru. Drept rezultat, capacitatea calorică crește și, în acord cu (6.62), implicit entropia crește. Aici avem de-a face cu o *entropie termică*. În tranzițiile de fază (S-L, L-G, S-G) entropia crește atât datorită entropiei termice cât și datorită trecerii sistemului de la o stare mai ordonată, cu mai puține grade de libertate, la o stare mult mai dezordonată, cu mai multe grade de libertate. În schimb, în destinderea izotermă și amestecarea izotermă, entropia crește numai din cauza creșterii numărului de aranjamente, a dezordinii moleculare, datorată volumului suplimentar pus la dispoziția moleculelor. În acest caz avem de-a face cu o *entropie configurațională* deoarece temperatura a rămas constantă.

În 1896 Ludwig Boltzmann dă o interpretare riguroasă, la nivel molecular, creșterii entropiei odată cu creșterea dezordinii.

Să considerăm un recipient ce conține un număr n de molecule identice, cu $n \rightarrow \infty$ și care este despărțit în două părți egale de un perete imaginar. La echilibru, evident, numărul de molecule din partea stângă ar trebui să fie egal cu numărul de molecule din partea dreaptă. Însă, datorită ciocnirilor dintre molecule, așa cum vom dovedi, niciodată numărul de molecule din stînga nu este egal cu numărul de molecule din dreapta. Numărul acestora fluctuează în jurul unor valori ce caracterizează starea de echilibru.

Ne propunem să calculăm probabilitatea de a găsi k molecule în partea stîngă și $(n-k)$ molecule în partea dreaptă. Probabilitatea ca din n molecule, în jumătatea din stînga, să existe k molecule iar în dreapta $(n-k)$ molecule este dată de ecuația:

$$P_{n(k)} = C_n^k p^k q^{n-k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} p^k q^{n-k} \quad (6.92)$$

Primul factor din (6.92):

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (6.93)$$

exprimă numărul total de aranjamente, de poziții relative ale moleculelor unele față de altele, realizate de k molecule în stînga și $(n-k)$ în dreapta sau numărul total de aranjamente realizate de cele n molecule în volumul întreg al recipientului. S-a notat cu p , probabilitatea ca o moleculă să se găsească în partea stîngă și evident $p = 1/2$, iar q reprezintă probabilitatea ca o moleculă să se găsească în partea dreaptă, și deci, $q = 1/2$. Cu aceste precizări, (6.92) devine:

$$P_{n(k)} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{n-k} \quad (6.92)$$

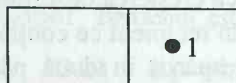
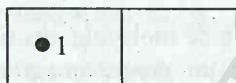
Pentru început să considerăm o moleculă în tot recipientul. În acord cu (6.92), probabilitatea de-a găsi această moleculă în partea stîngă este:

$$P_{1(1)} = \frac{1!}{1!0!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^0 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1$$

iar probabilitatea de-a nu o găsi în partea stîngă sau de-a o găsi în partea dreaptă este:

$$P_{1(0)} = \frac{1!}{0!1!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1$$

Observăm că se realizează un singur mod în stînga și un singur mod în dreapta, adică:



Probabilitatea de-a găsi molecula în întregul volum este:

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^1 = P_{1(1)} + P_{1(0)} = \left(\frac{1}{2}\right)^1 + \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 1$$

Să introducem două molecule în recipient și să determinăm probabilitățile de realizare a fiecărui mod, aranjament. Aplicînd (6.92) avem:

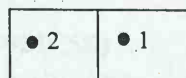
1) $n=2$; $k=2$; $n-k=0$

$$P_{2(2)} = \frac{2!}{2!0!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^0 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2$$



2) $n=2$; $k=1$; $n-k=1$

$$P_{2(1)} = \frac{2!}{1!1!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}$$



$$3) n=2; k=0; n-k=2$$

$$P_{2(0)} = \frac{2!}{0!2!} = \left(\frac{1}{2}\right)^0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

	• 2 • 1
--	------------

Dintre cele 4 moduri, două se realizează cu probabilitatea cea mai mare, cînd moleculele sînt distribuite în mod egal în cele două jumătăți.

Probabilitatea de a găsi cele două molecule în întreg volumul este:

$$P = \left(\frac{1}{1}\right)^2 = P_{2(2)} + P_{2(0)} + P_{2(1)} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

Să observăm că numărul de moduri, aranjamente ale moleculelor în cele două jumătăți crește odată cu creșterea numărului de molecule. De exemplu, pentru 4 molecule avem următoarele moduri și probabilitățile de apariție a fiecărui mod.

$$1) n=4; k=4; n-k=0$$

$$P_{4(4)} = \frac{4!}{4!0!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^0 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$$

• 1 • 3 • 2 • 4	
--------------------	--

$$2) n=4; k=3; n-k=1$$

$$P_{4(3)} = \frac{4!}{3!1!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1 = 4 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{4}$$

• 3 • 2 • 4	• 1
----------------	-----

• 1 • 3 • 4	• 2
----------------	-----

• 1 • 2 • 4	• 3
----------------	-----

• 1 • 3 • 2	• 4
----------------	-----

$$3) n=4; k=2; n-k=2$$

$$P_{4(2)} = \frac{4!}{2!2!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 6 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{3}{8}$$

• 1 • 4	• 3 • 2
------------	------------

• 3 • 4	• 1 • 2
------------	------------

• 3 • 2	• 1 • 4
------------	------------

• 1 • 3 • 2 • 4	
--------------------	--

$$4) n=4; k=1; n-k=3$$

$$P_{4(1)} = \frac{4!}{1!3!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 4 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{4}$$

• 1	• 3 • 2 • 4
-----	----------------

• 2	• 1 • 3 • 4
-----	----------------

• 3 • 2 • 4	• 1
----------------	-----

• 4	• 1 • 3 • 2
-----	----------------

$$5) n=4; k=0; n-k=4$$

$$P_{4(0)} = \frac{4!}{0!4!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$$

	• 1 • 3 • 2 • 4
--	--------------------

Numărul total de moduri, aranjamente, realizat de cele patru molecule, în cele două jumătăți, este : $1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16 = 2^4$. Dintre aceste aranjamente, cel mai mare număr, (6), se realizează cu probabilitatea cea mai mare, ce corespunde la o distribuție uniformă în cele două jumătăți (vezi $P_{4(2)}$).

Probabilitatea de a găsi toate cele 4 molecule în tot recipientul este:

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^4 = P_{4(4)} + P_{4(3)} + P_{4(2)} + P_{4(1)} + P_{4(0)} = \frac{1}{16} + \frac{4}{16} + \frac{6}{16} + \frac{4}{16} + \frac{1}{16} = \frac{16}{16} = 1$$

Din exemplele de mai sus rezultă:

a) Numărul total de aranjamente, de moduri posibile, pe care le realizează n molecule în cele două jumătăți este 2^n .

b) Cea mai mare probabilitate de realizare o are starea termodinamică în care moleculele identice sînt distribuite în cele două jumătăți în mod egal. În cazul $n=4$, $k=2$ și $n-k=2$, $P_{4(2)} = 3/8 = 37,5\%$.

c) Cea mai mică probabilitate de realizare o are starea termodinamică în care toate cele n molecule se găsesc într-o singură jumătate,

$$P_{n(n)} = \frac{n!}{n! \cdot 0!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^0 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

Dacă $n = N_A$ (numărul lui Avogadro), atunci probabilitatea de-a găsi aceste molecule numai într-o jumătate este:

$$P_{N_A(N_A)} = \frac{N_A!}{N_A! \cdot 0!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{N_A} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^0 = 1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{N_A}$$

Probabilitatea în acest caz este total neglijabilă.

Acest număr mare de molecule ar crea o presiune imensă într-o jumătate a recipientului iar în cealaltă ar fi vid. În natură nu se poate realiza o astfel de stare de la sine. Transformarea ireversibilă, spontană, constă în trecerea moleculelor din această jumătate în cealaltă jumătate pînă la egalizarea presiunilor cînd, în fapt, se realizează echilibrul termodinamic. Să observăm că la echilibrul termodinamic corespunde cel mai mare număr de aranjamente ce se realizează cu probabilitatea matematică cea mai mare. Pe de altă parte, această expansiune spontană a moleculelor în întreg volumul este însoțită de o creștere a entropiei cu $\Delta S = nk_B \ln(V_1 + V_2)/V_1 = nk_B \ln 2$. Rezultă că entropia crește în sensul creșterii probabilității matematice iar la starea de echilibru ambele au valori maxime. În cazul discutat mai sus, creșterea entropiei se face de la starea cu $P_{4(4)} = P_{4(0)} = 6,25\%$ la starea cu $P_{4(2)} = 37,5\%$, cu $\Delta S = 4 \cdot k_B \cdot \ln 2$.

În concluzie, evoluția unui sistem izolat se face în sensul creșterii entropiei pînă la atingerea stării de echilibru. La starea de echilibru sistemul realizează cel mai mare număr de aranjamente, moduri sau microstări. Probabilitatea matematică și entropia au în această stare valori maxime.

Numărul de aranjamente, de microstări, ce corespunde la aceeași probabilitate formează *macrostarea* sistemului. Microstările, din cadrul aceleiași macrostări, diferă între ele prin coordonatele și impulsurile moleculelor. Am arătat că numărul de microstări, aranjamente posibile, este dat de (6.93). Vom nota acest număr de microstări ce corespunde la aceeași macrostare cu W_n^k .

$$W_n^k = C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (6.93)$$

În (6.93), W reprezintă *probabilitate termodinamică*.

În acord cu (6.92), (6.92)' și (6.93), avem:

$$P_{n(k)} = W_n^k \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{n-k} \quad (6.93)'$$

Pentru $n=4$ și $k=2$, avem:

$$P_{4(2)} = W_4^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{4!}{2!2!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 = 6 \cdot \frac{1}{16} = \frac{3}{8}$$

Cînd moleculele se distribuie în mod egal în cele două jumătăți, probabilitatea matematică $P = 3/8$ iar cea termodinamică, $W=6$. Deci, la starea de echilibru ambele probabilități ating valoarea maximă.

Dacă $n=20$, $k=10$, rezultă $W_{20}^{10} = 184756$ microstări ce caracterizează starea de echilibru termodinamic, față de o singură microstare ce ar corespunde pentru cazul cînd cele 20 de molecule s-ar găsi într-o singură jumătate.

Din aceste exemple rezultă că, la starea de echilibru termodinamic, atît probabilitatea matematică cit și cea termodinamică ating valoarea maximă.

Într-adevăr, deoarece, produsul $p^k q^{n-k} = \left(\frac{1}{2}\right)^k \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{n-k}$ este mereu constant, pentru același număr de molecule, din (6.93)' rezultă că raportul probabilităților matematice este egal cu raportul probabilităților termodinamice, adică:

$$\frac{P_{n(k)}}{P_{n(j)}} = \frac{W_n^k}{W_n^j} \quad (6.94)$$

De exemplu, $P_{20(10)}/P_{20(20)} = W_{20}^{10}/W_{20}^{20} = 184756$. Deci, probabilitatea de a se realiza macrostarea de echilibru cu cel mai mare număr de microstări este de 184756 ori mai mare decît probabilitatea de a se realiza macrostarea cu o singură microstare.

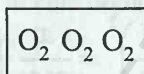
Evident, dacă moleculele s-ar găsi într-o singură jumătate sistemul va evolua către macrostarea cu cel mai mare număr de microstări, ce se realizează la starea de echilibru, trecînd rapid prin toate macrostările ce umplu cele două jumătăți, pînă la valoarea maximă:

$$W_{20}^{20} = 1; W_{20}^{19} = 20; W_{20}^{18} = 190; W_{20}^{15} = 15504; W_{20}^{11} = 167960; W_{20}^{10} = 184756$$

La un număr mare de molecule, de ordinul $N_A = 6 \cdot 10^{23}$, este evident că numărul de microstări ce caracterizează starea de echilibru este imens. Cea mai mare parte a timpului sistemul se află în această macrostare. El trece dintr-o microstare în alta, dar în cadrul aceleiași macrostări. Din acest motiv temperatura și presiunea sînt aceleași la orice moment dat dacă sistemul este perfect izolat.

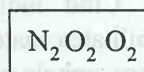
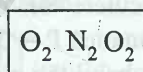
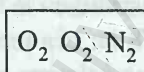
Pînă aici am considerat că moleculele sînt identice dar recipientul era despărțit printr-un perete imaginar în două părți egale. Să considerăm acum un sistem izolat ($U = \text{const}$; $V = \text{const}$) ce conține molecule diferite dar distribuite în întreg volumul V . În acest caz, numărul de microstări va depinde de pozițiile relative ale moleculelor diferite unele față de altele. Pentru început vom lua numai trei molecule identice. Probabilitatea termodinamica, W (numărul de aranjamente), este dată de (6.93):

$$W_3^3 = \frac{3!}{3!} = 1:$$



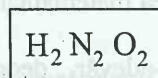
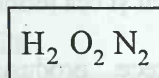
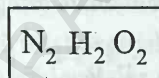
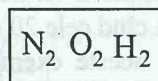
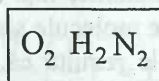
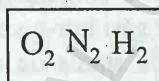
Dacă două molecule sînt de O_2 și una de N_2 , numărul de microstări este:

$$W_3^{2,1} = \frac{3!}{2! \cdot 1!} = 3:$$



Dacă cele trei molecule sînt diferite (N_2, O_2, H_2), avem:

$$W_3^{1,1,1} = \frac{3!}{1! \cdot 1! \cdot 1!} = 6$$



Deci, pentru un număr constant de molecule ce ocupă volumul V , numărul de microstări sau probabilitatea termodinamica, W , crește odată cu diversitatea moleculelor.

Să mai considerăm încă un exemplu în care moleculele diferite sînt în procente diferite. Într-un sistem format din 7 molecule de N_2 și 3 molecule de O_2 ce ocupă volumul V , numărul de microstări este: $W_{10}^{7,3} = \frac{10!}{7! \cdot 3!} = 120$ în timp ce, într-un sistem ce conține 5 molecule de N_2 și 5 molecule de O_2 numărul de microstări este: $W_{10}^{5,5} = 252$. În acest caz numărul pozițiilor (coordonatelor) relative ale moleculelor diferite a crescut, rezultînd un număr mai mare de aranjamente.

În cele ce urmează, vom mai analiza un caz, cînd moleculele sînt identice și ocupă întreg volumul V al sistemului, dar au energii diferite. Vom lua trei molecule cu energia totală 3ϵ . Se admite că o moleculă are energia egală cu un

multiplu întreg al energiei elementare ε : $0 \cdot \varepsilon$, $1 \cdot \varepsilon$, $2 \cdot \varepsilon$ și $3 \cdot \varepsilon$. Distribuția moleculelor după energii este reprezentată mai jos (fig. 6.12).

Și în acest caz numărul maxim de microstări se realizează când moleculele au energii diferite. Macrostarea c are probabilitatea termodinamică cea mai mare și anume:

$$W_3^{1,1,1} = \frac{3!}{1 \cdot 1 \cdot 1} = 6 \text{ iar starea de echilibru este caracterizată de această macrostare.}$$

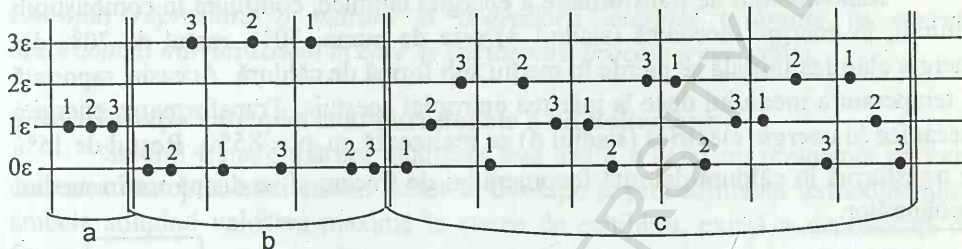


Fig. 6.12

Din analiza exemplurilor de mai sus rezultă că sistemele evoluează către stări din ce în ce mai dezordonate, caracterizate de probabilități termodinamice din ce în ce mai mari, atingând valoarea maximă la starea de echilibru. Căldura fiind datorată mișcării dezordonate a moleculelor individuale, acum putem înțelege de ce toate celelalte forme de energii ordonate se transformă în mod natural, spontan, în căldură. În acest context principiul doi al termodinamicii ne apare într-o lumină nouă și anume:

Sensul unic de desfășurare ireversibilă a proceselor naturale este dat de sensul în care starea de dezordine în sisteme crește, probabilitatea termodinamică crește, atingând valoarea maximă la starea de echilibru când dezordinea moleculară este maximă, desăvârșită.

Dar odată cu creșterea probabilității termodinamice crește și probabilitatea matematică și, așa cum am arătat, crește și entropia sistemului atingând valoarea maximă la starea de echilibru. De aici rezultă că evoluția ireversibilă a sistemelor izolate, de la o stare ordonată către o stare dezordonată, se realizează cu creșterea entropiei. Entropia se manifestă numai în sisteme în care se desfășoară procese ireversibile, procese producătoare de entropie. Entropia nu se manifestă în sisteme ce se găsesc la starea de echilibru unde procesele sînt reversibile, neproducătoare de entropie.

Sursa ireversibilității proceselor o constituie interacțiunea dintre părțile constituente ale sistemelor. De exemplu, ciocnirile moleculare duc la o amestecare desăvârșită a doua gaze diferite. Dacă într-un cilindru cu piston toate moleculele s-ar deplasa pe traiectorii paralele, fără a se ciocni, și dacă nu ar exista frecarea dintre piston și cilindru, atunci întreaga energie cinetică a moleculelor s-ar transforma în energie mecanică, prin deplasarea pistonului, și variația de entropie ar fi zero.

Transformarea ireversibilă, naturală, a lucrului mecanic, electric, chimic etc. în căldură se datorează tocmai interacțiunii dintre părțile constituente ale sistemului, interacțiuni ce conduc la o degradare a energiei ordonate în energie dezordonată.

Pentru a reliefa mai bine tendința naturală, universală, a degradării energiei ordonate în energie dezordonată, conducând la mărirea entropiei mediului, vom considera lanțul de transformări cu randamentele respective (valorile acestora sînt aproximative) din fig 6.13.

Randamentul de transformare a energiei chimice, conținută în combustibili naturali, în energie mecanică (stadiul 3) este de numai 30%, restul de 70% din energia chimică inițială se pierde în mediu sub formă de căldură. Aceasta, raportată la temperatura mediului duce la mărirea entropiei acestuia. Transformarea energiei mecanice în energie electrică (stadiul 4) se realizează cu $\eta \approx 85\%$. Restul de 15% se transformă în căldură datorită fenomenului de frecare și se disipă tot în mediul înconjurător.

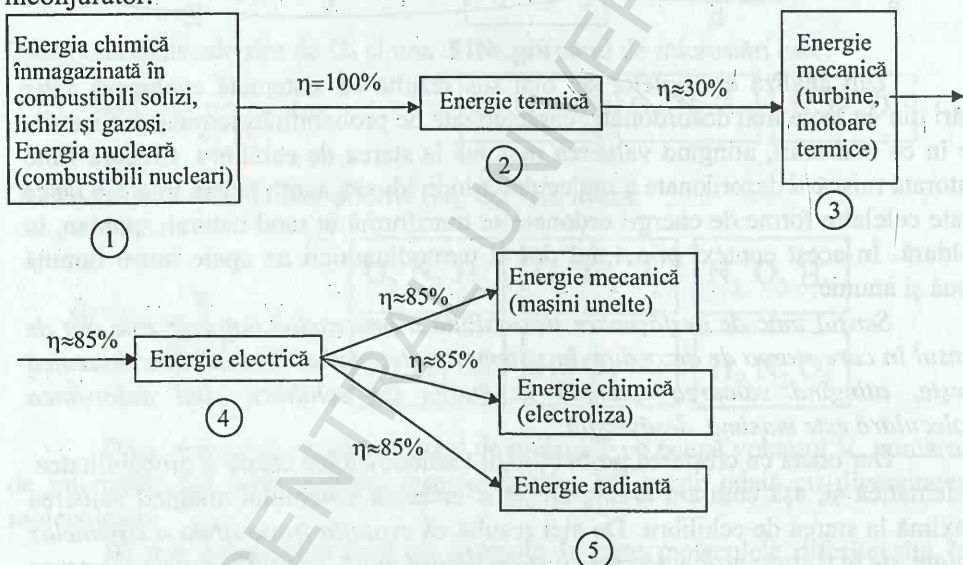


Fig. 6.13

Așa cum s-a menționat, în timp ce energia ordonată (chimică, electrică, mecanică etc.) se transformă integral în căldură, în mod natural, căldura se transformă în lucru mecanic doar parțial și numai în sisteme concepute de om. Mai trebuie observat că transformarea unei forme de energie ordonată în alta (mecanică în electrică și invers) se face cu randamente mari. De exemplu, dacă energia chimică din combustibili s-ar transforma direct în energie electrică ($\eta \approx 90\%$) și nu prin lanțul de transformări de mai sus, atunci rezerva de combustibili a planetei s-ar epuiza într-o perioadă mult mai mare. Transformarea directă a energiei

chimice în energie electrică se realizează în pile de combustie și în pile electrice, cu $\eta \approx 90\%$.

Randamentul global al lanțului clasic de transformări, de la energia chimică la energia electrică, dat mai sus, este

$$\eta \approx 1 \cdot 0,3 \cdot 0,85 = 0,255 \approx 25,5\%$$

Restul de energie chimică ordonată s-a transformat în căldură, în sistemele utilizate conducând la mărirea entropiei mediului.

În urma acestei analize rezultă o altă definiție a entropiei:

Entropia reprezintă o măsură a degradării energiei ordonate în energie dezordonată într-un sistem în care se desfășoară procese ireversibile.

6.3.6.1 Ecuația entropiei configurationale a lui Boltzmann

Studiul transformărilor analizate mai sus a reliefat cu pregnanță că între creșterea entropiei unui sistem izolat în evoluție și probabilitatea termodinamică, ambele atingând valoarea maximă la starea de echilibru, există o dependență de forma:

$$S = f(W) \quad (6.95)$$

Tocmai această dependență între S și W a fost studiată pentru prima dată de Boltzmann. Pentru a determina forma funcției f din (6.95), se consideră două sisteme independente care la echilibru au entropiile S_1 și S_2 iar probabilitățile termodinamice sînt W_1 respectiv W_2 . Conform cu (6.95) se poate scrie:

$$S_1 = f(W_1) \text{ și } S_2 = f(W_2) \quad (6.96)$$

Se aduc în contact cele două sisteme. Entropia fiind o mărime extensivă, la echilibru, entropia sistemului rezultat este dată de suma celor două entropii:

$$S = S_1 + S_2 \quad (6.97)$$

sau, conform cu (6.96), rezultă:

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2) \quad (6.98)$$

Probabilitatea termodinamică, W , a sistemului rezultat se scrie ca o probabilitate compusă, adică:

$$W = W_1 W_2 \quad (6.99)$$

Luînd în considerație (6.95) și (6.98) se obține:

$$S = f(W) = f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad (6.100)$$

sau

$$f(W) = f(W_1) + f(W_2) \quad (6.101)$$

Funcția $f(W)$ fiind o funcție compusă, prin derivare în raport cu W_1 rezultă:

$$\frac{\partial f(W)}{\partial W_1} = \frac{\partial f(W)}{\partial W} \cdot \frac{\partial W}{\partial W_1} = \frac{\partial f(W_1)}{\partial W_1} \quad (6.102)$$

Luînd în considerație (6.99) avem:

$$\frac{\partial W}{\partial W_1} = \frac{\partial W_1}{\partial W_1} W_2 = W_2 \quad (6.103)$$

Cu (6.103), ecuația (6.102) devine:

$$f'(W)W_2 = f'(W_1) \quad (6.104)$$

Prin derivare în raport cu W_2 , din (6.104) se obține:

$$\frac{\partial}{\partial W_2} [f'(W)W_2] = \frac{\partial f'(W)}{\partial W_2} W_2 + f'(W) = 0 \quad (6.105)$$

Însă, W este funcție de W_2 și (6.105) ia forma:

$$\frac{\partial f'(W)}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial W_2} W_2 + f'(W) = 0 \quad (6.106)$$

Conform cu (6.99), $\frac{\partial W}{\partial W_2} = W_1$ și (6.106) devine:

$$f''(W)W_1W_2 + f'(W) = 0$$

sau

$$Wf''(W) + f'(W) = 0 \quad (6.107)$$

Înmulțind (6.107) cu $\frac{dW}{Wf'(W)}$ se obține:

$$\frac{f''(W)}{f'(W)} dW + \frac{dW}{W} = 0 \quad (6.108)$$

Prin integrarea acestei expresii avem:

$$\ln f'(W) + \ln W = \ln k \quad (6.109)$$

sau

$$f'(W)W = k \quad (6.110)$$

de unde

$$f'(W) = \frac{k}{W} \quad (6.111)$$

Înmulțind (6.111) cu dW și integrând rezultă:

$$f(W) = k \ln W + C \quad (6.112)$$

Luînd în considerație că: $S = S_1 + S_2$ și $W = W_1W_2$ din (6.112) se obține:

$$S = f(W) = S_1 + S_2 = k \ln W + C = k \ln W_1 + C + k \ln W_2 + C$$

Egalitățile sînt satisfăcute dacă $C = 0$. Deci,

$$S = k_B \ln W \quad (6.113)$$

Relația (6.113) exprimă ecuația entropiei configuraționale a lui Boltzmann. În (6.113) k_B reprezintă constanta lui Boltzmann.

Entropia configurațională se datorează numărului de aranjamente, de microstări, pe care le are un sistem la orice moment dat în evoluția sa către starea de echilibru, atingînd valoarea maximă la starea de echilibru unde dezordinea este maximă, numărul de microstări este maxim și deci entropia configurațională are valoarea maximă.

Entropia configurațională se poate identifica cu entropia de amestecare. (v. aplicațiile 6.6, 6.7 și 6.8).

6.3.6.1a Calculul constantei lui Boltzmann, k_B

S-a găsit că probabilitatea matematică pentru ca n molecule să se găsească în aceeași jumătate a unui recipient este dată de relația $P_n = (1/2)^n$. Dacă în această jumătate se găsește un mol de gaz, atunci $n = N_A$ și, deci, $P_{N_A} = (1/2)^{N_A}$.

Însă, probabilitatea ca N_A să ocupe întreg volumul este $P = (1/1)^{N_A} = 1$. Dar probabilitatea matematică este proporțională cu probabilitatea termodinamică și, deci, în (6.113) se va înlocui probabilitatea termodinamică cu probabilitatea matematică. Variația de entropie când sistemul evoluează de la starea inițială (când moleculele sînt în aceeași jumătate) la starea finală (când moleculele ocupă tot volumul recipientului) este:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln P - k_B \ln P_{N_A} = k_B \ln 1 - k_B \ln (1/2)^{N_A}$$

sau

$$\Delta S = k_B \ln 2^{N_A} = k_B N_A \ln 2 \quad (6.114)$$

Pe de altă parte, s-a găsit că variația de entropie în cazul destinderii izoterme a unui mol, dacă $V_2 = 2V_1$, este:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 \quad (6.115)$$

Comparînd (6.114) cu (6.115), se obține:

$$k_B N_A = R \Leftrightarrow k_B = \frac{R}{N_A} \quad (6.116)$$

Înlocuind $R = 8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ și $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{ molecule/mol}$, se găsește:

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

6.3.6.1b Reversibilitate, ireversibilitate și probabilitate termodinamică

Cînd un sistem fizic trece dintr-o stare de probabilitate termodinamică W_1 și entropie S_1 , într-o stare de probabilitate W_2 și entropie S_2 , se poate determina raportul probabilităților termodinamice ale celor două stări, din variația de entropie ce însoțește acest proces. Într-adevăr, conform ecuației lui Boltzmann (6.113), avem:

$$S_1 = k_B \ln W_1 \quad \text{și} \quad S_2 = k_B \ln W_2$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \left(\frac{W_2}{W_1} \right)$$

de unde rezultă:

$$W_2 / W_1 = e^{\Delta S / k_B} \quad (6.117)$$

Printre exemplele de procese total ireversibile s-a dat și transferul de energie sub formă de căldură de la un corp cald la unul rece. Pentru un sistem izolat, constituit din două corpuri cu temperaturi diferite T_1 și T_2 cu $T_1 > T_2$, variația entropiei sistemului datorată trecerii căldurii Q , de la corpul cu T_1 la corpul cu T_2 , este:

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = Q \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) > 0$$

De exemplu, dacă de la corpul cald cu temperatura $T_1 = 501\text{K}$ se transferă căldura $Q = 1\text{J}$ la corpul rece cu $T_2 = 500\text{K}$, atunci variația de entropie este:

$$\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{1}{500} - \frac{1}{501} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ J/K}$$

Conform cu (6.117), raportul probabilităților termodinamice are valoarea:

$$W_2 / W_1 = e^{\frac{\Delta S}{k_B}} = e^{\frac{4 \cdot 10^{-6} \text{ J/K}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}}} = 10^{10^{17}}$$

Prin urmare, probabilitatea de trecere a căldurii de 1 Joule, de la corpul cu $T_1=501\text{K}$ la corpul cu $T_2=500\text{K}$, este de $10^{10^{17}}$ ori mai mare decât probabilitatea de trecere a căldurii de la corpul rece la corpul cald. Rezultă că W_2 exprimă de fapt o certitudine. Desigur, dacă diferența de temperatură era mai mare, W_2/W_1 era și mai mare.

Să considerăm acum că diferența de temperatură și transferul de căldură ar produce o variație de entropie egală cu constanta lui Boltzmann, adică:

$$\Delta S = k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

În acest caz avem:

$$W_2 / W_1 = e^{\Delta S / k_B} = e^1 = 2,7 \quad \text{iar} \quad W_1 / W_2 = 1/2,7$$

Deci, probabilitatea ca energia sub formă de căldură să treacă de la sursa caldă la sursa rece este:

$$\frac{W_2}{W_1 + W_2} = \frac{2,7 W_1}{W_1 + 2,7 W_1} = \frac{2,7}{3,7}$$

iar probabilitatea de a trece căldura de la sursa rece la sursa caldă este:

$$\frac{W_1}{W_1 + W_2} = \frac{W_2}{W_2 + 2,7 W_2} = \frac{1}{3,7}$$

De aici rezultă că din 37 evenimente posibile, 27 sînt de trecere de la sursa caldă la cea rece și 10 sînt de trecere de la sursa rece la sursa caldă. Deci, atunci cînd diferența de temperatură dintre corpuri este extrem de mică, căldura ce se transferă este, de asemenea, extrem de mică iar cele două corpuri sînt practic la echilibru termodinamic. În acest caz procesele devin reversibile. La echilibru, probabilitatea de a se realiza un eveniment sau altul are aceeași valoare.

Într-adevăr, să revenim la recipientul pe care l-am considerat împărțit imaginar în două părți egale și umplut cu un gaz perfect. Desigur, probabilitatea ca prima jumătate să conțină același număr de molecule ca și a doua jumătate este aceeași. În realitate, datorită agitației termice apar fluctuații și aproape niciodată numărul de molecule din cele două jumătăți nu este același. La un moment dat, numărul de molecule din partea dreaptă este cu puțin mai mare decât în partea stângă. În momentul imediat următor, în partea stângă numărul de molecule va fi mai mare decât în dreapta. Teoria permite determinarea ordinului de mărime al abaterii de la cea mai probabilă stare, corespunzătoare echilibrului desăvârșit.

În termodinamica statistică se dovedește că valoarea abaterilor se supune legii $\sqrt{N}$ unde N este numărul de molecule conținute într-o jumătate din vas. Pentru început se presupune că vasul nu conține decât 200 molecule. O jumătate din vas conține 100. Abaterea de la această valoare medie este:

$$\Delta N = \pm\sqrt{N} = \pm\sqrt{100} = \pm 10 \quad (6.118)$$

Rezultă că abaterea nu depășește 10% din valoarea medie. Dacă vasul conține un număr mai mare, abaterea relativă este mai mică. Dacă vasul conține 20000 molecule atunci $\Delta N = \pm 100$ molecule, ceea ce revine la o abatere de 1% de la valoarea medie. Dacă numărul de molecule din recipient este $2 \cdot 10^{20}$, atunci $\Delta N = \pm\sqrt{10^{20}} = \pm 10^{10}$ molecule, adică abaterea nu depășește $10^{-8}\%$. În acest caz, abaterea de la echipartiție va fi practic imperceptibilă. Așa cum s-a mai menționat, această abatere se realizează la un moment dat care este extrem de scurt, după care abaterea se realizează în cealaltă jumătate, deoarece sistemul fiind perfect izolat nu este supus la nici o constrângere din afară (parametrii macroscopici sînt constanți).

Aplicația 6.6

- 1) Să se calculeze entropia configurațională creată de 50 de molecule de O_2 care se găsesc egal distribuite în cele două jumătăți ale unei incinte de volum, V .
- 2) Să se calculeze entropia creată prin amestecarea a 25 molecule de O_2 cu 25 molecule de N_2 ce se găsesc la aceeași temperatură într-o incinta de volum V .

Rezolvare

1a. Aplicăm ecuația lui Boltzmann (6.113):

$$S = k_B \ln W = k_B \ln (50! / 25! \cdot 25!) = 4,48 \cdot 10^{-22} \text{ J/K}$$

1b. Această entropie este egală cu variația de entropie ΔS , cînd moleculele suferă o expansiune de la $V_i = V/2$ la $V_f = V$. Volumul final fiind mai mare, numărul de microstări este mai mare "amestecarea" este mai mare. În acord cu (6.66) avem,

$$\Delta S = nR \ln (V_f / V_i) = (50 / 6.023 \cdot 10^{23}) \cdot 8,314 \cdot (0,69) = 4,78 \cdot 10^{-22} \text{ J/K}$$

2a. Se calculează entropia, de asemenea, cu ecuația lui Boltzman, cînd se obține aceeași valoare ca la 1a dar în acest caz nu a avut loc o expansiune ci o amestecare.

2b. Deoarece în acest caz entropia crește datorită amestecării celor două gaze la volum constant, aplicăm ecuația (8.130):

$S^{am} = -R \sum n_i \ln x_i$. În această ecuație, n_i reprezintă numărul de moli ai componentului i iar x_i fracția molară respectivă. Deci,

$$S^{am} = -8,314 (25/6,023 \cdot 10^{23} \ln 0,5 + 25/6,023 \cdot 10^{23} \ln 0,5) = 4,78 \cdot 10^{-22} \text{ J/K}$$

Aplicația 6.7

Se amestecă n_1 molecule de lichid (1) cu n_2 molecule de lichid (2) formînd o soluție perfectă. Să se determine în ce raport trebuie să se găsească n_1 și n_2 pentru ca entropia configurațională să fie maximă.

Rezolvare

Ca și la problema precedentă, luăm în considerație ecuația lui Boltzmann:

$$S = k_B \ln W = k_B \ln (n! / n_1! n_2!) = k_B (\ln n! - \ln n_1! - \ln n_2!) \quad (a)$$

unde $n = n_1 + n_2$

Cînd în sistem se găsesc un număr mare de molecule, de ordinul N_A , nu se poate afla entropia configurațională înlocuind valorile numerice pentru n, n_1, n_2 așa cum s-a înlocuit în aplicația 6. În acest caz se apelează la formula lui Stirling pentru calculul probabilității termodinamice și anume:

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (b); \quad \ln n_1! = n_1 \ln n_1 - n_1 \quad (c); \quad \ln n_2! = n_2 \ln n_2 - n_2 \quad (d)$$

Înlocuind (b), (c), și (d) în (a), după operații elementare obținem:

$$S = k_B [n \ln n - n_1 \ln n_1 - (1 - n_1) \ln(1 - n_1)] \quad (e)$$

Pentru a găsi valoarea maximă a entropiei se impune condiția:

$$\partial W / \partial n_1 = \partial / \partial n_1 [n \ln n - n_1 \ln n_1 - (1 - n_1) \ln(1 - n_1)] = \ln(n_2/n_1) = 0$$

De unde, $n_1 = n_2$. În acord cu acest rezultat, entropia configurațională are valoarea maximă, sau probabilitatea termodinamică este maximă, dacă cele două specii moleculare se găsesc în număr egal (v. și aplicația 8.5).

6.3.7 Postulatul lui Planck (Principiul III al termodinamicii)

Determinarea valorii absolute a entropiei

Pentru calculul variației de entropie în tranzițiile de fază, în procesele de destindere sau comprimare, în procesul de încălzire etc. nu este necesară cunoașterea valorii absolute a entropiei componentilor ce constituie sistemul. Însă, în cazul reacțiilor chimice, pentru calculul variației de entropie ce însoțește reacția, trebuie să se cunoască valorile absolute ale entropiilor componentilor puri.

În condiții de p și ξ constante, pentru un mol de substanță, (6.56) se scrie

$$dS_{p,\xi} = C_{mp}^0 \frac{dT}{T} \quad (6.119)$$

Integrînd (6.119), în membrul stîng între $S_{m(0K)}^0$ și $S_{m(T)}^0$ iar în membru drept între $0K$ și T , rezultă:

$$S_{m(T)}^0 = S_{m(0K)}^0 + \int_0^T C_{mp}^0 \frac{dT}{T} \quad (6.120)$$

În (6.120), $S_{m(0K)}^0$ reprezintă entropia componentului pur la 0K. Ce valoare are $S_{m(0K)}^0$? Pentru a răspunde la această întrebare trebuie să precizăm că la valoarea absolută a entropiei există două contribuții:

a) prima contribuție corespunde tuturor formelor de energie din atomi sau molecule, adică este entropia termică,

b) a doua contribuție este dată de entropia configurațională, datorată numărului de microstări pe care-l realizează un sistem la starea de echilibru în anumite condiții de temperatură și presiune și este dată de ecuația lui Boltzmann (6.113).

Vom explicita cele două contribuții.

a) Se cunoaște că la 0K nu mai există nici o formă de mișcare. Deci energiile corespunzătoare acestor forme de mișcare sînt zero. De asemenea, entropia corespunzătoare acestor forme de mișcare la 0K este zero. Peste 0K entropia crește datorită absorbției energiei sub formă de căldură. Această energie se distribuie pe gradele de libertate de translație, rotație, vibrație, electronică etc. Această energie absorbită raportată la temperatura, T , a sistemului reprezintă *entropia termică*, S_{ter} .

b) La 0K, marea majoritate a substanțelor pure se găsesc în starea de cristal perfect. Deci macrostarea are o singură microstare, cu $W=1$ iar entropia configurațională, $S_{conf.} = k_B \ln W = 0$

Luind în considerație aceste două realități, în 1911 Planck postulează:

Entropia unui cristal pur perfect la 0K este egală cu zero.

În acord cu acest postulat, (6.120) devine:

$$S_{m(T)}^0 = \int_0^T C_{mp}^0 \frac{dT}{T} \quad (6.121)$$

Această ecuație ne oferă posibilitatea de calcul al entropiei termice, S_{ter} , între (0)K și T(K). Dacă, în acest interval, intervin și tranziții de fază, atunci trebuie luate în considerație și variațiile de entropie asociate acestor tranziții. În acest caz, (6.121) ia forma:

$$S_{m(T)}^0 = \int_0^{T_i} C_{mp}^{(s)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{top} H^0}{T_i} + \int_{T_i}^{T_f} C_{mp}^{(l)} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{vap} H_m^0}{T_f} + \int_{T_f}^T C_{mp}^{(g)} \frac{dT}{T} \quad (6.122)$$

În general, dependența capacităților calorice molare cu temperatura nu este cunoscută în apropierea lui zero absolut și din acest motiv ecuația (6.122) se rezolvă grafic (fig. 6.14).

Valorile absolute ale entropiilor sînt determinate pentru un număr impresionant de mare de substanțe pure, de la 0K pînă la 298K și $p_0=1\text{atm}$. Aceste valori sînt tabelate. Pentru o altă temperatură $T > 298K$, valoarea entropiei se calculează conform ecuației:

$$S_{m(T)}^0 = S_{m(298K)}^0 + \int_{298}^T C_{mp}^0 \frac{dT}{T} \quad (6.123)$$

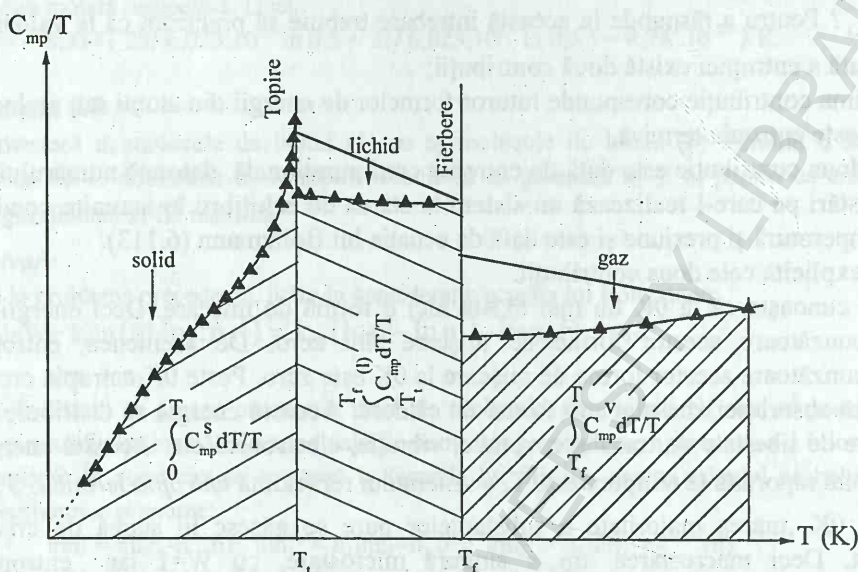


Fig. 6.14

6.3.7.1a Entropia configurațională reziduală.

Dacă substanța nu este pură sau dacă cristalele nu au o ordine perfectă, atunci chiar la 0K entropia molară nu este zero. În acest caz entropia ce apare datorită nesimetriei în cristal se numește **entropie configurațională reziduală**.

De exemplu, un cristal format din molecule nesimetrice de tip AB, cu un moment de dipol electric foarte mic (interacțiuni dipol-dipol mici) ca în cazul C=O sau N=O, poate prezenta o nesimetrie deci o anumită dezordine. Într-adevăr, molecula de CO, datorită interacțiunilor slabe între dipoli, poate avea două orientări în cristal; C=O sau O=C(fig.6.15). La fel molecula de N=O.

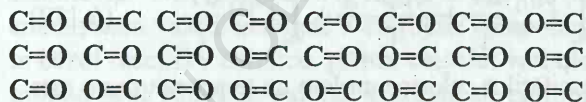


Fig. 6.15

Ținând cont că fiecare moleculă poate avea două orientări în cristal la 0K, rezultă că numărul total de configurații (aranjamente spațiale) pe care le realizează N_A molecule de CO este : $W = 2^{N_A}$. Introducând această valoare în (6.113) obținem entropia molară de configurație reziduală, în cazul CO sau NO la 0K:

$$S_{m(\text{conf.})} = k_B \ln W = k_B \ln 2^{N_A} = k_B N_A \ln 2 = R \ln 2 = 8,314 \cdot 0,693 = 5,761 (\text{J/molK})$$

În cazul altor substanțe este posibil să existe 3 orientări pentru fiecare moleculă și

$$S_{m(\text{conf.})} = k_B \ln W = k_B \ln 3^N = R \ln 3$$

Molecula de FCIO_3 poate avea 4 orientări de aproximativ aceeași energie iar entropia molară de configuratie este $S_{m(\text{conf.})} = R \ln 4 = 11,5 \text{ J/mol.K}$. Valoarea determinată experimental este de $10,1 \text{ J/mol.K}$

În general, dacă Ω reprezintă numărul de orientări al unei molecule într-un cristal la 0K , entropia molară de configurație este :

$$S_{m(\text{conf.})} = R \ln \Omega \quad (6.124)$$

Deoarece în apă se realizează punți de H, la 0K fiecare atom de O este înconjurat tetraedric de patru atomi de H. Doi dintre aceștia sînt legați prin 2 legături σ iar ceilalți prin punți de H, de la altă moleculă. Din acest motiv, cristallul nu prezintă o simetrie perfectă. În consecință, entropia reziduală este de $3,4 \text{ J/mol.K}$ și nu zero.

Valoarea absolută a entropiei substanțelor reflectă starea de ordine internă a acestora și anumite proprietăți cum ar fi duritatea. De exemplu, $S_{\text{Cdiamant}(298)}^\circ = 2,5 \text{ J/molK}$ arată că diamantul are o ordine mai mare decît grafitul cu $S_{\text{Cgrafit}(298)}^\circ = 5,7 \text{ J/molK}$. În diamant, C fiind în starea de hibridizare sp^3 , legaturile C-C sînt distribuite tetraedric ceea ce le conferă o mare rigiditate. În schimb, în grafit, C fiind hibridizat sp^2 îi conferă acestuia o structură plan paralelă. Legătura dintre planuri este asigurată de forțele de dispersie care sînt slabe. Din acest motiv diamantul are duritatea mult mai mare decît grafitul. De asemenea, metalele au entropia mai mare decît diamantul deoarece legătura metalică nu este orientată. În consecință, duritatea metalelor este mai mică decît a diamantului.

6.3.7.1b Entropia de formare standard

Entropia de formare standard a unui compus reprezintă variația de entropie ce acompaniază formarea unui mol din acest compus din elementele componente în condiții standard, la temperatura T.

Aceasta se calculează din entropiile molare absolute ale participanților la reacția de formare a compusului respectiv din elementele componente ce sînt tabelate la $T = 298\text{K}$. Pentru reacția de formare a compusului AB din elementele A și B avem:

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ_{AB} = S^\circ_{mAB} - (S^\circ_{mA} + S^\circ_{mB}) \quad (6.125)$$

De exemplu, în acord cu (6.125), entropia de formare a apei din elementele componente, $\text{H}_{2(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ este:

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ = S^\circ_{m\text{H}_2\text{O}} - (S^\circ_{m\text{H}_2} + 1/2 S^\circ_{m\text{O}_2}) = 69,93 - [130,60 + 1/2(205,07)] = -163,2 \text{ J/molK}$$

De subliniat că entropiile de formare nu se folosesc în calcule termodinamice deoarece variația acestora, în cazul reacțiilor, este egală cu variația entropiilor absolute ale participanților.

Aplicația 6.8

Un cristal de Si ce prezintă defecte de rețea de tip Schottki, conține N atomi de Si și n lacune simbolizate prin " $\square$ " (lipsesc n atomi de Si din rețeaua octaedrică, v. fig. de mai jos).

Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si-Si

| | | | | | | |

Si-Si-□-Si-Si-Si-□-Si-Si

| | | | | | | |

Si-Si-Si-□-Si-Si-Si-Si-Si

Să se calculeze entropia configurațională.

Rezolvare

În acord cu ecuația lui Boltzmann avem:

$$S = k_B \ln W = k_B \ln[(N+n)! / N!n!] \quad (a)$$

Deoarece numărul de atomi de siliciu, N și numărul de lacune, n sînt foarte mari (de ordinul N_A) se poate aplica formula lui Stirling pentru calculul logaritmului și anume:

$$\ln(N+n)! = (N+n) \ln(N+n) - (N+n) \quad (b)$$

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (c)$$

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (d)$$

Înlocuind (b), (c) și (d) în (a) se obține:

$$S = k_B [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]$$

sau

$$S = -k_B [N \ln[N/(N+n)] + n \ln[n/(N+n)]]$$

și încă

$$S = -k_B [N \ln x_N + n \ln x_n] \quad (e)$$

unde, x_N și x_n reprezintă fracțiile molare ale atomilor de Si, respectiv ale lacunelor.

Ecuația (e) nu reprezintă altceva decît entropia de amestecare (v. ec.8.129).

Aplicația 6.9

Să se calculeze creșterea entropiei unui mol de apă în intervalul 0-400K la $p=1\text{atm}$. Se dau datele: (C_{mp}^0 sînt exprimate în J/molK).

T(K)	20	40	60	80	100	150	200	250	273	325	375	400
C_0	2,05	6,1	9,63	12,8	15,8	22,0	28,2	34,8	75,9	75,2	75,2	75,3
mp		3		7	8	6	2	3	2	4	0	1

Rezolvare

Se aplică expresia (6.122)

1. Prima integrală se rezolvă grafic din reprezentarea $C_{mp}^{(s)} / T = f(T)$ și se găsește

$$\Delta S_1 = 41,43 \text{ J/molK}$$

2. $\Delta S_2 = \Delta_{top} H^0 / T_{top} = 6006 / 273 = 22,00 \text{ J/molK}$

3. A doua integrală se rezolvă, de asemenea, grafic prin reprezentarea $C_{mp}^{(l)} / T = f(T)$

de unde rezultă:

$$\Delta S_3 = \int_{273}^{373} C_{mp}^{(l)} \frac{dT}{T} = 75,33 \ln(373 / 273) = 25,51 \text{ J/molK}$$

$$4. \quad \Delta S_4 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{373} = \frac{40700}{373} = 109,11 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

5. Și această integrală se rezolvă grafic, prin reprezentarea $C_{\text{mp}}^{(g)} = f(T)$:

$$\Delta S_5 = \int_{373}^{400} C_{\text{mp}}^{(g)} \frac{dT}{T} = 35,78 \cdot \ln \frac{400}{373} = 2,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = 198,61 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

6.3.7.2 Variația entropiei în sisteme cu reacții chimice

S-a arătat că entropia unui sistem variază cu temperatura, presiunea, volumul etc. (v. (6.59), (6.60) și (6.67)). În sisteme în care au loc reacții chimice, entropia variază tocmai datorită acestor reacții producătoare de entropie. Cu cât reacția este mai ireversibilă cu atât variația de entropie este mai mare. Pentru o reacție de forma generală (2.67):



diferențiala funcției $S = S(T, p, \xi)$ este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

La T și p constante avem:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi \quad (6.126)$$

Dacă ne raportăm la starea standard, atunci derivata parțială $(\partial S / \partial \xi)_{T, p}$ rămâne constantă pe parcursul desfășurării reacției între $\xi = 0$ și $\xi = 1$. În aceste condiții putem scrie:

$$\Delta_r S^0 = \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right) = \text{const.} \quad (6.127)$$

Luând în considerație (6.123), pentru reacția de mai sus, (6.127) devine:

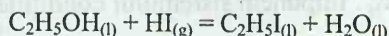
$$\Delta_r S_{(T)}^0 = \sum \nu_i S_{m_i(T)}^0 = \sum \nu_i S_{m_i(298)}^0 + \int_{298}^T \sum \frac{\nu_i C_{\text{mp}_i}^0}{T} dT \quad (6.128)$$

sau,

$$\Delta_r S_{(T)}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \sum \nu_i C_{\text{mp}_i}^0 \frac{dT}{T} \quad (6.128)'$$

Aplicația 6.10

Reacția



se realizează la $T=333\text{K}$. Să se calculeze $\Delta_r S_{333}^0$. Se dau:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(l)}$	$\text{HI}_{(g)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{(l)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$S_m^0 (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	160,704	206,533	211,761	69,931
$C_{mp}^0 (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	111,488	29,165	115,087	75,309

Rezolvare:

Pentru a calcula $\Delta_r S_{333}^0$ se ia în considerare ecuația (6.128) :

$$\Delta_r S_{(T)}^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \sum v_i C_{mpi}^0 \frac{dT}{T}$$

Mai întâi se calculează $\Delta_r S_{298}^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= \sum v_i S_{mi(298)}^0 = (211,761 + 69,931) - (160,704 + 206,533) = \\ &= -85,545 [\text{J/mol} \cdot \text{K}] \end{aligned} \quad (a)$$

Integrala se calculează ținând cont de faptul că $C_{mpi}^0 = ct$ în intervalul de temperatură considerat.

Deci,

$$\begin{aligned} \int_{298}^T \sum v_i C_{mpi}^0 \frac{dT}{T} &= \sum v_i C_{mpi}^0 \int_{298}^T \frac{dT}{T} = \sum v_i C_{mpi}^0 \ln \frac{T}{298} \\ \sum v_i C_{mpi}^0 \ln \frac{T}{298} &= [(115,08 + 75,309) - (111,488 + 29,165)] \ln \frac{333}{298} = \\ &= 5,503 [\text{J/mol} \cdot \text{K}] \end{aligned} \quad (b)$$

Cu aceste date avem:

$$\Delta_r S_{333}^0 = -85,545 + 5,503 = -80,041 [\text{J/mol} \cdot \text{K}]$$

6.3.8 Legea de distribuție a lui Boltzmann. Funcții de partiție

Chiar la starea de echilibru moleculele unui gaz sau ale unui lichid nu au aceeași energie. Unele molecule au energia mai mare iar altele mai mică.

Se pune problema de a găsi o expresie matematică capabilă să redea această distribuție a moleculelor (particulelor) după energii sau după viteze.

Legea de distribuție a particulelor după energii poate fi obținută considerând că sistemul se află la starea de echilibru termodinamic cînd probabilitatea termodinamică, W , are valoarea maximă.

În figura 6.12 s-a redat distribuția doar a trei particule pe patru nivele de energie. Acum, vom considera un sistem izolat format din n particule ce sînt distribuite pe N nivele de energii $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$. Impunem sistemului condițiile:

a) $\sum_{i=1}^N n_i = n$ (numărul total de particule este constant)

b) $\sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i = U$ (energia totală a sistemului este constantă).

Problema care se pune este următoarea: să se găsească numărul de particule, n_i , ce populează nivelul N_i de energie ε_i , astfel ca probabilitatea termodinamică W să fie maximă și, în plus, să fie îndeplinite condițiile (a) și (b). În acest scop vom folosi metoda multiplicatorilor lui Lagrange. Aceasta constă în găsirea moleculelor n_i ce se află pe nivelele N_i de energie ε_i , astfel ca funcția

$$\phi = \ln W + \alpha \sum_{i=1}^N n_i + \beta \sum_{i=1}^N n_i \varepsilon_i \quad (6.129)$$

să ia valoarea maximă.

Din expresia probabilității termodinamice (6.93):

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_N!} = \frac{n!}{\prod n_i!}$$

avem

$$\ln W = \ln n! - \ln \prod n_i! = \ln n! - \sum \ln n_i! \quad (6.130)$$

Deoarece numărul total de molecule n și, de asemenea, n_i , sînt extrem de mari, se va aproxima $\ln n!$ și $\ln n_i!$ prin formula lui Stirling:

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (6.131)$$

$$\ln n_i! = n_i \ln n_i - n_i \quad (6.132)$$

Cu acestea, (6.130) devine:

$$\ln W = n \ln n - \sum n_i \ln n_i \quad (6.133)$$

Introducînd (6.133) în (6.129), se obține:

$$\phi = n \ln n - \sum_i n_i \ln n_i + \alpha \sum n_i + \beta \sum n_i \varepsilon_i \quad (6.134)$$

Pentru a găsi maximul funcției ϕ , se derivează (6.134) în raport cu n_i și se anulează derivata. Deci,

$$\frac{\partial \phi}{\partial n_i} = -\ln n_i - n_i \frac{1}{n_i} + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

sau

$$\ln n_i = (\alpha - 1) + \beta \varepsilon_i$$

și încă

$$n_i = e^{(\alpha-1)} e^{\beta \epsilon_i} \quad (6.135)$$

Pentru a determina constanta α impunem condiția (a):

$$n = \sum n_i = e^{\alpha-1} \sum e^{\beta \epsilon_i}$$

de unde

$$e^{\alpha-1} = \frac{n}{\sum e^{\beta \epsilon_i}} = \frac{n}{z} \quad (6.136)$$

$z = \sum e^{\beta \epsilon_i}$ se numește funcție de partiție. Cu (6.136), ecuația (6.135) devine:

$$n_i = \frac{n}{z} e^{\beta \epsilon_i} \quad (6.137)$$

Pentru a determina expresia constantei β apelăm la expresia $\ln W$, dată de (6.133). Înlocuind (6.133) în ecuația lui Boltzmann, obținem:

$$S = k_B \ln W = k_B n \ln n - k_B \sum n_i \ln n_i \quad (6.138)$$

Logaritmăm (6.137),

$$\ln n_i = \ln \frac{n}{z} + \beta \epsilon_i \quad (6.139)$$

Introducând (6.139) în (6.138) avem:

$$S = k_B n \ln n - k_B \sum n_i \ln \frac{n}{z} - k_B \beta \sum n_i \epsilon_i$$

Cum $\sum n_i = n$ și $\sum n_i \epsilon_i = U$, rezultă:

$$S = k_B n \ln n - k_B n \ln n + k_B n \ln z - k_B \beta U$$

sau

$$S = k_B n \ln z - k_B \beta U \quad (6.140)$$

Prin derivarea acestei funcții în raport cu U , obținem:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{n,z} = -k_B \beta \quad (6.141)$$

Pe de altă parte, din ecuația principiului I în condiții reversibile avem:

$$dU = \delta Q - p dV = T dS - p dV$$

La $V = \text{const.}$ această ecuație devine:

$$\left(\frac{dS}{dU} \right) = \frac{1}{T} \quad (6.142)$$

Din (6.141) și (6.142) rezultă expresia lui β ,

$$\beta = -\frac{1}{k_B T} \quad (6.143)$$

Cu (6.143), expresia lui z ia forma:

$$z = \sum e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (6.144)$$

Introducînd expresia lui β în (6.137) obținem:

$$n_i = \frac{n}{z} e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (6.145)$$

Aceasta este ecuația ce redă legea de distribuție a lui Boltzmann. Această lege are o importanță covârșitoare în fizica statistică și în teoria ciocnirilor moleculare din cinetica chimică.

Aplicînd această lege la două grupe de molecule n_1 și n_2 de energii ε_1 și respectiv ε_2 se obține:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T}}$$

Dacă $\varepsilon_1 = 0$ și $n_1 = n$, din această egalitate se obține:

$$n_2 = n e^{\frac{\varepsilon_2}{k_B T}}$$

sau, în general

$$n_i = n e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (6.146)$$

Legea de distribuție a lui Boltzmann statuează:

Pentru un sistem molecular ce se găsește la starea de echilibru, numărul de molecule n_i de energie ε_i este proporțional cu factorul Boltzmann $e^{-\varepsilon_i/k_B T}$.

De observat că raportul

$$P_i = \frac{n_i}{n} = e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (6.147)$$

nu reprezintă altceva decît probabilitatea de a găsi moleculele n_i pe nivelul energetic ε_i , la starea de echilibru termodinamic cînd sistemul are la temperatura macroscopică T .

În fig.6.15 se dă reprezentarea $n_i/n = f(\varepsilon)$. Curba obținută reprezintă distribuția Maxwell - Boltzmann a moleculelor după energii. Cea mai mare parte a moleculelor au o energie medie, $\bar{E}$, (v. porțiunea hașurată). Temperatura unui lichid sau gaz corespunde tocmai la această energie medie.

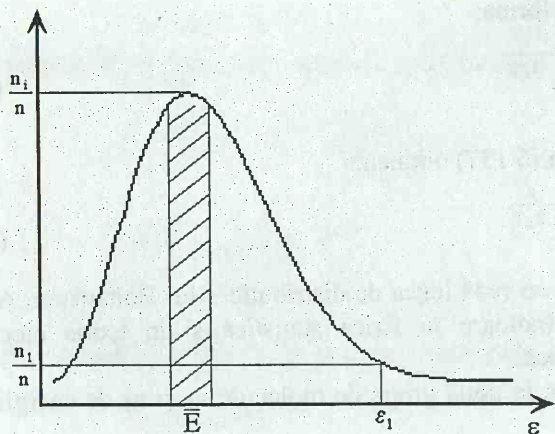


Fig. 6.15

Există o fracțiune de molecule ce au energia mai mare decât energia medie (v. partea dreaptă a maximului). De exemplu, în cazul evaporării, când temperatura lichidului este mai mică decât cea de fierbere, există o fracțiune dată de (6.147) (v. și fig. 6.15) care are o energie egală sau mai mare decât cea corespunzătoare temperaturii de fierbere. Această fracțiune va părăsi masa de lichid. Cu creșterea temperaturii maximumul se deplasează spre dreapta, spre energii mai mari. Când sistemul a atins temperatura de fierbere, fracțiunea n_i/n are energia medie corespunzătoare maximumului, pentru ca fenomenul de fierbere să se realizeze în întreaga masă de lichid.

Ecuția (6.146) face posibil calculul numărului de molecule care reacționează, care se evaporă etc.

Legea lui Boltzmann, dată de (6.146), se aplică și pentru sisteme ce se află în imediata vecinătate a stării de echilibru termodinamic.

Aplicația 6.11

Un vas închis conține apă și este termostatat la $T=298\text{K}$. Presiunea de deasupra apei este $p_0=1\text{atm}$. Se presupune că volumul liber al vasului este suficient de mare și în plus, inițial, deasupra apei lichide nu existau molecule de apă.

Cunoscând că entalpia de vaporizare a apei este $\Delta_{\text{vap}} H_{m(373\text{K})}^0 = 4,07 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ să se calculeze fracțiunea de molecule ce părăsesc apa lichidă în condițiile de mai sus.

Rezolvare

Luând în considerație ecuația (6.146) a lui Boltzmann:

$$n_i = n e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (6.146)$$

în cazul nostru avem:

$$P_i = \frac{n_i}{n} = e^{-\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT}} \quad (6.147)$$

Înlocuind, $\Delta_{\text{vap}} H_m^0 = 4,07 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$; $R = 8,314 \text{ J/molK}$ și $T = 298 \text{ K}$, găsim:

$$P_i = \frac{n_i}{n} = 7,339 \cdot 10^{-8}$$

Dacă $n = N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ molecule, atunci numărul de molecule care s-au evaporat este

$$n_i = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 7,339 \cdot 10^{-8} = 4,42 \cdot 10^{16} \text{ molecule}$$

Cînd deasupra vasului există acest număr de molecule se atinge starea de echilibru lichid-vapori la temperatura de 298K

Dacă, $T = 373 \text{ K}$, atunci numărul de molecule de deasupra, în echilibru cu apa lichidă, este $n_i = 1,202 \cdot 10^{18}$.

POTENȚIALE TERMODINAMICE

7.1 Noțiunea de potențial

Noțiunea de potențial mecanic, electric, termodinamic etc. indică sensul de evoluție a sistemelor de la o stare de energie mai mare către o stare de energie mai mică. De exemplu, corpurile cad de la înălțimea h , unde au energia potențială, $E_p = mgh$, pe suprafața pământului unde $E_p = mgh = 0$, ($h=0$). Un corp ce se găsește pe o suprafață perfect plană și echipotențială nu va părăsi niciodată poziția pe care o are.

În cele ce urmează ne vom referi numai la potențiale termodinamice.

Funcțiile termodinamice care pe parcursul desfășurării proceselor ireversibile (reacții chimice, difuzie etc.) variază continuu și univoc iar la starea de echilibru, sau la starea staționară, ating o valoare extremă se numesc potențiale termodinamice.

Rezultă că extremul unui potențial termodinamic definește starea de atracție spre care evoluează în mod spontan orice sistem. Starea de atracție se mai numește și *atractor*. De exemplu, starea de echilibru spre care evoluează un sistem termodinamic izolat reprezintă un atractor, starea staționară spre care evoluează un sistem deschis este un atractor etc.

Să vedem ce funcții termodinamice pot juca rolul de potențiale termodinamice.

Combinînd ecuația (4.24)

$$dU = \delta Q - pdV$$

cu ecuația (6.46)

$$dS = (\delta Q' / T) + (\delta Q / T)$$

rezultă:

$$dU = TdS - pdV - \delta Q' \quad (7.1)$$

Dacă transformările ireversibile (cu $\delta Q' > 0$) se desfășoară la S și V constante, din (7.1) se obține,

$$dU_{S,V} = -\delta Q' < 0 \quad (7.2)$$

Deci, în condiții de S și V constante, sistemele evoluează în sensul descreșterii energiei interne. În acest caz, energia internă la S și V constante ar putea juca rolul unui potențial termodinamic.

Să studiem în ce condiții entalpia, H , a unui sistem poate juca rolul unui potențial termodinamic. În acest scop vom considera ecuația (4.56),

$$H = U + pV$$

pe care o diferențiem și o cuplăm cu (7.1), obținînd:

$$dH = TdS + Vdp - \delta Q' \quad (7.3)$$

La S și p constante din (7.3) avem:

$$dH_{s,p} = -\delta Q' < 0 \quad (7.4)$$

Rezultă că o transformare ireversibilă, la S și p constante, este însoțită întotdeauna de o descreștere a entalpiei sistemului. Numai în aceste condiții entalpia ar putea juca rolul de potențial termodinamic.

Cîteva observații se impun cu necesitate. Atît inegalitatea (7.2) cît și (7.4) arată că sistemele evoluează cu descreșterea energiei interne respectiv a entalpiei, dar în condițiile în care entropia acestora rămîne constantă. Pentru ca entropia să rămînă constantă, trebuie ca entropia produsă în timpul desfășurării proceselor ireversibile să fie cedată mediului. În cazurile reale, naturale, entropia sistemului nu poate rămîne constantă și, deci, funcțiile U și H nu pot juca rolul de potențiale termodinamice.

Am găsit că în cazul sistemelor izolate, în interiorul cărora se mai desfășoară procese ireversibile, entropia crește, atîngînd valoarea maximă la starea de echilibru, adică

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{U,V} = \left(\frac{d_i S}{dt} \right)_{U,V} \geq 0 \quad (= 0 \text{ la starea de echilibru}). \quad (7.5)$$

Să observăm că entropia este o funcție de maxim și numai în condiții de U și V constante poate juca rolul de potențial termodinamic. Însă, marea majoritate a sistemelor termodinamice (fizice, chimice, biologice etc.) sînt sisteme închise sau deschise. În consecință, în aceste condiții, entropia nu poate juca rolul de potențial termodinamic.

7.2 Potențialele Helmholtz și Gibbs

Din analiza realizată mai sus rezultă că trebuie găsite alte funcții termodinamice care să indice evoluția unui sistem (izolat, închis sau deschis), evoluție ce se realizează atît cu variația entalpiei sau energiei interne cît și a entropiei. Funcțiile care îndeplinesc aceste condiții sînt: energia Helmholtz sau energia liberă Helmholtz, F , și energia Gibbs sau energia liberă Gibbs, G .

Să obținem expresiile matematice ale acestor funcții.

Din diferențiala produsului TS , $d(TS)$, avem:

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (7.6)$$

Introducînd (7.6) în (7.1) se obține:

$$d(U - TS) = -SdT - pdV - \delta Q' \quad (7.7)$$

Notăm

$$F = U - TS \quad (7.8)$$

În (7.8), F se numește *energie Helmholtz sau potențial Helmholtz*.

Cu (7.8) egalitatea (7.7) ia forma:

$$dF = -SdT - pdV - \delta Q' \quad (7.9)$$

Multe procese ireversibile, fizice sau chimice, se realizează la T și V constante. Datorită acestor procese variația $\delta Q' > 0$ și din (7.9) se obține inegalitatea:

$$dF_{T,v} = -\delta Q' < 0 \quad (\text{cu } \delta Q' > 0) \quad (7.10)$$

În acord cu (7.10), în condiții izoterm-izocore, evoluția unui sistem către starea de echilibru se realizează cu o descreștere a energiei libere Helmholtz.

Evoluția către starea de echilibru este cu atât mai spontană cu cât gradul de ireversibilitate al transformărilor din interiorul sistemului este mai mare.

La echilibrul termodinamic, când transformările (care în fapt sînt niște fluctuații) sînt total reversibile ($\delta Q' = 0$), (7.10) ia forma:

$$dF_{T,v} = 0 \quad (\text{echilibru}) \quad (7.11)$$

Deci, pe parcursul transformărilor ireversibile, energia liberă, F , descrește pînă atinge o valoare minimă, constantă, ce caracterizează starea de echilibru.

În continuare, să găsim expresia funcției Gibbs, G . Introducînd (7.6) în (7.3) se obține:

$$dH - d(TS) = -SdT + Vdp - \delta Q' \quad (7.12)$$

sau

$$d(H - TS) = -SdT + Vdp - \delta Q' \quad (7.13)$$

Notăm:

$$G = H - TS \quad (7.14)$$

În (7.14), funcția G se numește *energie Gibbs sau potențial Gibbs*. Cu (7.14), egalitatea (7.13) ia forma:

$$dG = -SdT + Vdp - \delta Q' \quad (7.15)$$

Foarte multe sisteme chimice, sau electrochimice, evoluează la temperatură și presiune constante (presiunea atmosferică). În aceste condiții, din (7.15) rezultă inegalitatea:

$$dG_{T,p} = -\delta Q' < 0 \quad (\text{cu } \delta Q' > 0) \quad (7.16)$$

În acord cu (7.16), în condiții izoterm-izobare, evoluția unui sistem către starea de echilibru este însoțită de o descreștere a energiei Gibbs.

La starea de echilibru, când procesele sînt total reversibile, $\delta Q' = 0$, energia liberă Gibbs are o valoare minimă, constantă, și deci:

$$dG_{T,p} = 0 \quad (\text{cu } \delta Q' = 0) \quad (7.17)$$

Pentru variații infinitezimale, din (7.8) și (7.14), la $T = \text{const.}$, obținem:

$$dF = dU - TdS \quad (7.18)$$

$$dG = dH - TdS \quad (7.19)$$

iar pentru variații finite avem:

$$\Delta F = F_2 - F_1 = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)$$

sau

$$\Delta F = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) = \Delta U - T\Delta S \quad (7.20)$$

respectiv

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1)$$

adică

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.21)$$

Conform cu (7.10) și (7.16), evoluția sistemelor este dată de inegalitățile:

$$dF_{T,V} = dU - TdS < 0 \quad (7.22)$$

$$dG_{T,p} = dH - TdS < 0 \quad (7.23)$$

pentru variații infinitezimale, și

$$\Delta F_{T,V} = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (7.24)$$

$$\Delta G_{T,p} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (7.25)$$

pentru variații finite.

Inegalitățile (7.22) și (7.23) constituie criterii de evoluție ale sistemelor fizice și chimice către starea de echilibru. La starea de echilibru:

$$dF_{T,V} = dU - TdS = 0 \quad (F_{eq} = \text{minim} = \text{constant}) \quad (7.26)$$

$$dG_{T,p} = dH - TdS = 0 \quad (G_{eq} = \text{minim} = \text{constant}) \quad (7.27)$$

Egalitățile (7.26) și (7.27) constituie condițiile de echilibru ale unui sistem termodinamic izolat sau închis.

7.2.1 Interpretarea fizică a energiei libere Helmholtz și Gibbs

Din (7.9) și 7.15), în absența proceselor ireversibile ($\delta Q' = 0$), la $T = \text{const.}$ avem:

$$dF = -pdV \quad \text{și} \quad dG = Vdp \quad (7.28)$$

Pentru un gaz perfect la $T = \text{const.}$, din (1.2) avem: $-pdV = Vdp$ și deci

$$dF = dG = -pdV = Vdp \quad (7.29)$$

S-a găsit că lucrul de volum, de expansiune, executat de sistem are valoarea maximă numai în condiții de reversibilitate, când $T_{\text{sist}} = T_{\text{med}}$ și $p_{\text{sist}} = p_{\text{med}} = p$. În acest caz, conform cu (4.6), avem:

$$\delta W_{\text{max}} = -pdV \quad (\text{reversibil})$$

Comparînd (7.29) cu (4.6) rezultă:

$$dF = dG = \delta W_{\text{max}} = -pdV \quad (7.30)$$

sau

$$\Delta F = \Delta G = W_{\text{max}} = - \int_{V_i}^{V_f} pdV \quad (7.31)$$

În condiții izoterm - reversibile pentru un gaz ideal, (7.31) devine:

$$\Delta F = \Delta G = W_{\text{max}} = -nRT \ln(V_f/V_i) = nRT \ln(p_f/p_i) \quad (7.32)$$

În acord cu (7.32) rezultă că variațiile energiei Helmholtz, ΔF , respectiv, a energiei Gibbs, ΔG , sînt egale cu lucrul maxim de expansiune pe care-l execută un sistem în evoluția sa către starea de echilibru. Din fig.7.1 avem:

$$\Delta G_T = W_{\text{rev}} = \text{Aria}(p_i A B p_f) \quad (7.33)$$

$$\Delta F_T = W_{\text{rev}} = \text{Aria}(V_i A B V_f) \quad (7.34)$$

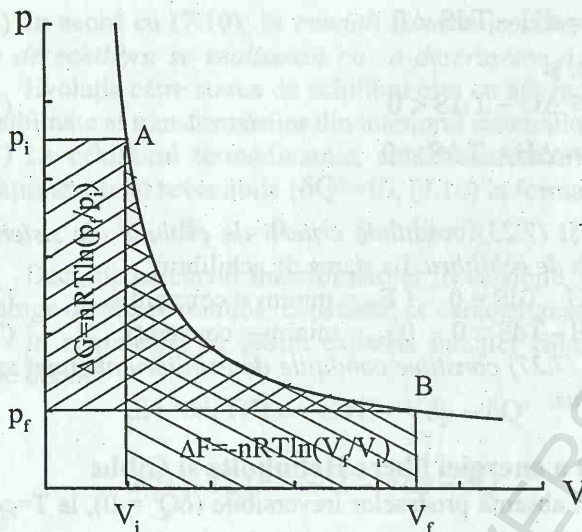


Fig.7.1

Deoarece lucrul de proces este o formă de energie ordonată, rezultă că și energia Helmholtz, F , și energia Gibbs, G , sînt forme de energii ordonate. Într-adevăr, din (7.20) și (7.21) avem:

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S \quad (7.35)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (7.36)$$

În acord cu aceste egalități, observăm că numai o parte, ΔF , din energia internă a sistemului respectiv, numai o parte, ΔG , din entalpia sistemului este convertibilă în lucru. Cealaltă parte din energia internă, respectiv din entalpia sistemului, dată de produsul $T\Delta S$, este cedată mediului sub forma de căldură, ceea ce duce la creșterea entropiei acestuia. De altfel, ecuația $F=U-TS$, mai poate fi interpretată din punct de vedere molecular și astfel: energia Helmholtz, F , reprezintă energia internă, U , mai puțin o parte dată de produsul TS care se datorează mișcării dezordonate a moleculelor sistemului. Această cantitate de energie dezordonată, TS , este schimbată de sistem cu mediul exterior.

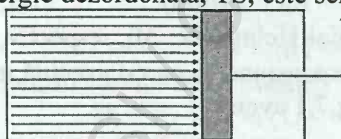


Fig.7.2

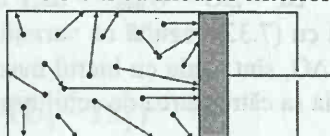


Fig.7.3

Variația ΔF , egală cu lucrul maxim executat de sistem, ar corespunde energiei cinetice a moleculelor ce se deplasează rectiliniu în același sens, fără să se ciocnească (fig.7.2). În acest caz, $\Delta F = \Delta U$. Cum ciocnirile sînt inevitabile, ca urmare a acestora, o parte din energia cinetică a moleculelor se transformă în căldură egală chiar cu $T\Delta S$, care se pierde în mediu. În acest caz, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (fig.7.3). Așa cum s-a mai menționat, interacțiunile dintre părțile constituente ale

sistemului (aici ciocnirile moleculare) duc la degradarea energiei ordonate și, deci, la crearea entropiei. Aceeași interpretare pentru energia Gibbs, G .

7.2.2a Variația energiei Gibbs cu presiunea

Să revenim la (7.28):

$$dG_T = (Vdp)_T$$

Cu ajutorul ecuației (7.28) se poate calcula variația energiei libere în cazul compresibilității gazelor, lichidelor și solidelor. Pentru variații finite, din (7.28), obținem:

$$\Delta G_T = \int_{p_i}^{p_f} V dp \quad (7.37)$$

Pentru gazele perfecte variația energiei Gibbs cu presiunea, în condiții izoterm-reversibile, este dată de lucrul de volum (7.32).

În cazul lichidelor și solidelor, volumul variază extrem de puțin cu variația presiunii și din acest motiv volumul V din (7.37) se scoate în afara integralei și deci,

$$\Delta G_T = V(p_f - p_i) = V\Delta p \quad (7.38)$$

În cazul sistemelor condensate, dacă variația presiunii este mică, produsul $V\Delta p$ este mic și deci variația energiei Gibbs cu presiunea este neglijabilă (v. aplicația 7.2)

Aplicația 7.1

Să se calculeze variația ΔG_T^0 a unui mol de gaz perfect în procesul de comprimare în condiții reversibile, de la $p_i = 1 \cdot 10^{-3}$ Torr la $p_f = 760$ Torr, la $T = 298$ K.

Rezolvare

Aplicînd (7.32) obținem:

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_f}{p_i} = 1 \cdot 8,314 \cdot 298 \ln \frac{760}{1 \cdot 10^{-3}} = 3,35 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

Deci, la comprimarea izoterm-reversibilă, energia Gibbs crește exact cu lucrul de volum primit de sistem din partea mediului. Deoarece $T = \text{const.}$ sistemul cedează energie sub formă de căldură. Scăderea entropiei sistemului este:

$$\Delta S_m^0 = -nR \ln \frac{p_f}{p_i} = \frac{-3,35 \cdot 10^4}{T} = \frac{-3,35 \cdot 10^4}{298} = -112,41 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

Aplicația 7.2

Să se calculeze variația energiei libere Gibbs cu presiunea pentru un mol de eter metilic în următoarele condiții:

a) eterul este lichid ($\rho = 760 \text{ Kg/m}^3$).

b) vaporii de eter se consideră că se supun ecuației de stare a gazelor perfecte.

În ambele cazuri presiunea variază de la 1 atm la 2 atm, la $T = 300$ K.

Rezolvare

Pentru cazul (a) se aplică ecuația (7.38):

$$\Delta G_T = V_m(p_f - p_i) = \frac{46 \cdot 10^{-3} \text{ Kg}}{760 \text{ Kg/m}^3} (2 - 1) \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

de unde

$$\Delta G_T = 6,12 \text{ J/mol.}$$

b) Dacă vaporii se comportă ca un gaz perfect atunci, în condiții izoterm-reversibile cînd variază și presiunea și volumul, se aplică ecuația (7.32):

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_f}{p_i} = 1 \cdot 8,314 \cdot 300 \cdot \ln 2 = 1728,8 \text{ J/mol}$$

Să observăm că energia liberă înmagazinată de un mol de gaz în procesul de comprimare este cu mult mai mare decît cea înmagazinată de un mol de lichid în procesul compresiei. La fel, în timpul destinderii, variația energiei libere Gibbs va produce un lucru de volum mai mare.

7.2.2b Variația energiei libere Gibbs cu temperatura

În condiții izobare și în absența proceselor ireversibile ($\delta Q' = 0$ și compoziție constantă), din (7.15) avem:

$$dG_p = -SdT \quad (7.39)$$

Egalitatea (7.39) poate fi scrisă și astfel:

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_p = -S \quad (7.40)$$

sau, pentru variații finite, (7.40) devine:

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = -\Delta S \quad (7.41)$$

Deoarece entropia sistemului este pozitivă, rezultă că $(dG/dT)_p < 0$ adică energia Gibbs a unui sistem scade cu creșterea temperaturii. Scăderea energiei Gibbs cu creșterea temperaturii este cu atît mai pronunțată cu cît entropia sistemului este mai mare. Cum gazele au entropia mai mare decît lichidele și solidele rezultă că scăderea energiei libere cu creșterea temperaturii este mai pronunțată la gaze. În fig. 7.4 se dă variația energiei Gibbs în funcție de temperatură, la $p = \text{constant}$, pentru gaze, lichide și solide.

Întrucît creșterea entropiei gazelor cu temperatura este cea mai pronunțată, rezultă că scăderea energiei libere Gibbs la gaze este cea mai mare, panta dreptei din reprezentarea $G = f(T)$ corespunzătoare gazelor este mai mare. Într-adevăr, din fig. 7.4 avem:

$$\text{tg} \alpha = -\text{tg}(180 - \alpha) = (dG/dT) = -S \quad (7.42)$$

Aceleași concluzii se obțin luînd în considerație ecuația (7.14), $G = H - TS$. Cu creșterea temperaturii, contribuția factorului entropic TS crește.

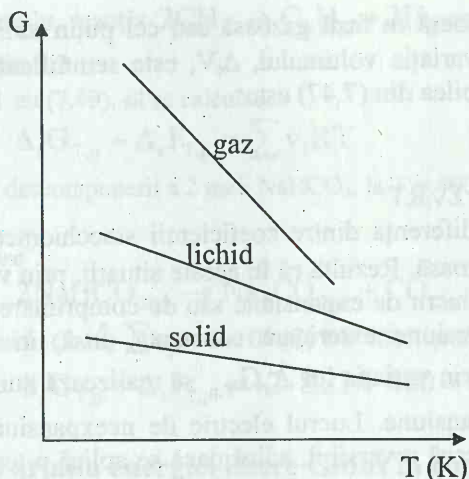


Fig. 7.4

7.2.3 Variația energiei Helmholtz și a energiei Gibbs în sisteme chimice

În continuare, vom analiza variația energiei Helmholtz și a energiei Gibbs în sisteme în care se desfășoară reacții chimice, electrochimice etc., la T și p constante.

Pentru sisteme în care se desfășoară reacții chimice sau electrochimice ecuațiile (7.20) și (7.21) se scriu, respectiv:

$$\Delta_r F_{T,V} = \Delta_r U - T \Delta_r S \quad (7.43)$$

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (7.44)$$

Inegalitățile

$$\Delta_r F_{T,V} < 0 \text{ și } \Delta_r G_{T,p} < 0 \quad (7.45)$$

indică evoluția reacțiilor de la stînga la dreapta ($S \rightarrow D$)

Reacțiile pentru care $\Delta_r G_{T,p} < 0$ se numesc reacții exergonice, producătoare de lucru de neexpansiune (lucru electric în pile).

În cazul reacțiilor reversibile dacă

$$\Delta_r F_{T,V} > 0 \text{ și } \Delta_r G_{T,p} > 0 \quad (7.46)$$

se desfășoară reacția inversă.

Reacțiile pentru care $\Delta_r G_{T,p} > 0$ se numesc reacții endergonice, consumatoare de lucru de neexpansiune (lucru electric din exterior în celule de electroliză).

Starea de echilibru este dată de condițiile (7.26), respectiv (7.27).

Introducînd (4.103),

$$\Delta_r H = \Delta_r U + p \Delta_r V$$

în ecuația (7.44), iar din rezultatul obținut se scade (7.43) rezultă:

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r F_{T,V} + p \Delta_r V \quad (7.47)$$

Dacă reacțiile se desfășoară în fază lichidă sau solidă variația volumului, $\Delta_r V$, este nesemnificativă și termenul al doilea se poate neglija.

Însă, dacă reacția se desfășoară în fază gazoasă sau cel puțin unii dintre participanți la reacție sînt gazoși, variația volumului, $\Delta_r V$, este semnificativă. În cazul gazelor perfecte termenul al doilea din (7.47) este:

$$p\Delta_r V = \sum v_i RT \quad (7.48)$$

Cu (7.48), ecuația (7.47) ia forma:

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r F_{T,v} + \sum v_i RT \quad (7.49)$$

În (7.49), $\sum v_i$ reprezintă diferența dintre coeficienții stoechiometrici ai produșilor și reactanților în stare gazoasă. Rezultă că în aceste situații, prin variația energiei Gibbs, se realizează și un lucru de expansiune sau de comprimare, după cum $\sum v_i > 0$ sau $\sum v_i < 0$, la presiune exterioară constantă. Însă, în cursul reacțiilor în fază lichidă sau solidă prin variația lui $\Delta_r G_{T,p}$ se realizează numai un lucru chimic sau electric de neexpansiune. Lucrul electric de neexpansiune are valoarea maximă dacă pila funcționează reversibil, adică dacă se aplică o tensiune electromotoare din exterior, egală dar de semn contrar cu a pilei, reacțiile de la cei doi electrozi încetează. Dacă tensiunea electromotoare din exterior este cu puțin mai mare decît a pilei, reacțiile de la cei doi electrozi sînt inversate. Pila, în acest caz, a devenit o celulă de electroliză.

În condiții de reversibilitate, între t.e.m., E , a pilei și $\Delta_r G_{T,p}$ există relația:

$$\Delta_r G_{T,p} = -ZFE = W_{rev} \quad (7.50)$$

În (7.50), Z este numărul de electroni, $F = 96486C$ și E , tensiunea electromotoare a pilei, în volți.

Este evident că, cu cît $\Delta_r G_{T,p}$ are valoarea mai mare dar negativă, cu atît evoluția reacției chimice în sens direct ($S \rightarrow D$) este mai spontană.

Să comentăm puțin spontaneitatea reacțiilor din punct de vedere al variațiilor $\Delta_r H$ și $\Delta_r S$ ale sistemelor chimice.

$$a) \Delta_r H_{T,p(sist)} < 0, \quad \Delta_r S_{(sist)} < 0.$$

În cazul acesta, o parte din energia sistemului se transferă mediului (termostatlui) sub formă de căldură, ceea ce duce la creșterea entropiei acestuia, $\Delta S_{med} > 0$, astfel încît:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{med} > 0$$

De exemplu, reacția $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ are $\Delta_r H < 0$; $\Delta_r S_{sist} < 0$.

$$b) \Delta_r H_{T,p(sist)} > 0; \Delta_r S_{sist} > 0.$$

Pentru ca variația $\Delta_r G_{T,p}$ să fie negativă, trebuie ca entropia sistemului să crească mult astfel încît $|T\Delta S| > |\Delta_r H|$. Entropia sistemului crește pe seama transferului de căldură din mediu, $\Delta S_{med} < 0$, dar

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{med} + \Delta S_{sist} > 0$$

De exemplu, reacția $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ are $\Delta_r H > 0$ și $\Delta_r S_{\text{sist}} > 0$.

Aplicația 7.3

În acord cu (7.49), să se calculeze:

$$\Delta_r G_{T,p} - \Delta_r F_{T,p} = \sum v_i RT$$

în cazul descompunerii a 2 moli NaHCO_3 , la $T = 400\text{K}$.

Rezolvare



Înlocuind în (7.49) $\sum v_i = 2 - 0 = 2$, $T = 400\text{K}$ și $R = 8,314$ se obține,

$$\Delta_r G_{T,p} - \Delta_r F_{T,p} = +2 \cdot 8,314 \cdot 400 = 6,65 \cdot 10^3 \text{ J}$$

7.2.4 Variația energiei libere Gibbs în condiții standard

Dacă ne raportăm la condiții standard, adică atît reactanții cît și produșii se găsesc în stare pură, la $p_0 = 1\text{atm}$ și temperatura de referință T , atunci ecuația (7.21), scrisă pentru sisteme în care au loc reacții chimice, devine:

$$\Delta_r G_{T,p_0}^0 = \Delta_r H_{T,p_0}^0 - T \Delta_r S_{T,p_0}^0 \quad (7.51)$$

Înlocuind expresiile (5.22), pentru $\Delta_r H_{T,p_0}^0$ și (6.128), pentru $\Delta_r S_{T,p_0}^0$, se calculează $\Delta_r G_{T,p_0}^0$ pentru orice temperatură. De altfel, dependența energiei Gibbs de temperatură, pentru cazul general, este dată de (7.107) și (7.111).

De subliniat că sensul evoluției nu este dat de inegalitatea $\Delta_r G_{T,p_0}^0 < 0$ ci de variațiile reale ale energiei Gibbs, $\Delta_r G_{T,p} < 0$ (v. 7.45).

Dacă temperatura de referință este chiar $T = 298\text{K}$, atunci (7.51) se scrie:

$$\Delta_r G_{298,p_0}^0 = \Delta_r H_{298,p_0}^0 - 298 \Delta_r S_{298,p_0}^0 \quad (7.52)$$

Aplicația 7.4

Energia consumată de un sportiv de greutate 70 de kg pentru a urca pe verticală pe o funie la înălțimea de 10m poate fi recuperată prin metabolizarea zahărului.

Să se calculeze cantitatea de zahăr în grame ce eliberează energia necesară. Datele termodinamice se dau în tabelul de mai jos:

compusul, i	$\Delta_f H_{i(298)}^0 \text{ (J/mol)}$	$S_{mi}^0 \text{ (J / molK)}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(s)}$	$-2,22 \cdot 10^6$	360
$\text{CO}_{2(g)}$	$-3,94 \cdot 10^5$	213,68
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$-2,85 \cdot 10^5$	70,00

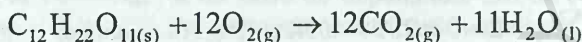
Între $T=298\text{K}$ și $T=310\text{K}$ (temperatura corpului uman) se consideră că $\Delta_f H_i^0$ și $S_{m_i}^0$ nu variază.

Rezolvare

Lucrul mecanic pe care-l execută sportivul este egal cu variația energiei potențiale:

$$W = \Delta E_p = mgh = 70 \cdot 9,81 \cdot 10 = 6867\text{J}.$$

Pentru a executa acest lucru mecanic, organismul utilizează numai energia liberă Gibbs (lucrul de neexpansiune) eliberată în urma metabolismului zahărului. Reacția globală a metabolismului este:



$$\sum v_{i(\text{gaze})} = 0$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f H_{i(298)}^0 = 12(-3,94 \cdot 10^5) + 11(-2,85 \cdot 10^5) - 1(-2,22 \cdot 10^6) = -5,64 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum v_i S_{m_i(298)}^0 = 2974,16$$

de unde

$$\Delta_r G^0 = -5,64 \cdot 10^6 - 298(2974,16) = -6,52 \cdot 10^6 \text{ J/mol zahăr.}$$

Energia liberă Gibbs necesară sportivului, egală cu lucrul de neexpansiune, este:

$$W_{\text{neexp}} = n_{\text{zahar}} \Delta_r G_{298}^0 \Rightarrow n_{\text{zahar}} = \frac{W_{\text{neexp}}}{\Delta_r G_{298}^0} = \frac{\Delta E_p}{\Delta_r G_{298}^0} = 1,053 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa de zahăr consumată este $m = nM_{\text{zahar}} = 0,36\text{g}$. Practic, sportivul trebuie să consume mai mult pentru ca energia organismului să rămână aceeași.

7.2.4.1 Energia Gibbs de formare standard

Reprezintă variația energiei Gibbs la formarea unui mol de compus din elementele componente pure, la $p_0=1\text{atm}$ și temperatura de referință, T .

Ca și entalpiile de formare sau entropiile absolute și energiile Gibbs de formare se determină și se tablează la $T=298\text{K}$. Se notează, $\Delta_r G_{i(298,p_0)}^0$.

Energiile Gibbs de formare se calculează cu ecuația (7.52) dar aplicată reacțiilor de formare a compușilor din elementele componente:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r G_{i(298,p_0)}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0 \quad (7.52)'$$

De observat că, în cazul reacțiilor de formare a compușilor din elemente, $\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r H_{i(298,p_0)}^0$ și în acord cu (6.125), $\Delta_r S_{298}^0 = \Delta_r S_{i(298,p_0)}^0$ (v.aplicația 7.5).

Cu aceste precizări, energia Gibbs de formare standard a unui compus s-ar putea calcula din entalpiile de formare standard și din entropiile de formare standard:

$$\Delta_r G_{i(298,p_0)}^0 = \Delta_r H_{i(298,p_0)}^0 - 298 \Delta_r S_{i(298,p_0)}^0 \quad (7.52)''$$

Totuși, entropiile de formare nu sînt tabelate și în loc de $\Delta_f S_{i(298,p_0)}^0$ din (7.52)" se calculează $\Delta_r S_{298}^0$ din entropiile absolute (v. aplicația 7.5)

De subliniat că nici într-un caz în locul $\Delta_r S_{298}^0 = \Delta_f S_{i(298,p_0)}^0$ din (7.52)' sau (7.52)" nu poate figura entropia molară absolută, $S_{mi(298,p_0)}^0$.

Folosind energiile Gibbs de formare se poate calcula variația energiei Gibbs la $T=298K$ și $p_0=1\text{atm}$, pentru orice reacție de forma (2.67), cu ajutorul expresiei:

$$\Delta_r G_{(298,p_0)}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{i(298,p_0)}^0 \quad (7.53)$$

Evident, se poate calcula și cu (7.52).

Aplicația 7.5

Să se calculeze $\Delta_f G_{(298,p_0)}^0$ pentru $H_2O_{(l)}$ și $H_2O_{(g)}$ cunoscînd:

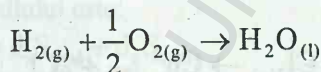
$$\Delta_f H_{(H_2O,l)}^0 = -2,85 \cdot 10^5 \text{ J/mol} \text{ și } \Delta_f H_{(H_2O,g)}^0 = -2,42 \cdot 10^5 \text{ J/mol};$$

$$S_{m(H_2O,l)}^0 = 69,93 \text{ J/mol} \cdot K \text{ respectiv } S_{m(H_2O,g)}^0 = 188,74 \text{ J/mol} \cdot K;$$

$$S_{m(H_2)}^0 = 130,60 \text{ J/mol} \cdot K; S_{m(O_2)}^0 = 205,07 \text{ J/mol} \cdot K.$$

Rezolvare

Pentru reacția:



se aplică ecuația (7.52)' sau ecuația (7.52)" $\Delta_r H_{298}^0$ pentru această reacție este chiar

$\Delta_f H_{H_2O}^0$ în condițiile respective, iar $\Delta_r S_{298}^0 = \Delta_f S_{i(298,p_0)}^0$ este

$$\Delta_r S_{H_2O,l(298)}^0 = \Delta_f S_{H_2O(298)}^0 = 1 \cdot S_{mH_2O,l}^0 - 1 \cdot S_{mH_2}^0 - \frac{1}{2} S_{mO_2}^0 = -163,2 \text{ J/K} \text{ și deci}$$

$$\Delta_f G_{H_2O,l(298,p_0)}^0 = -2,85 \cdot 10^5 - 298(-163,2) = -2,36 \cdot 10^5 \text{ J/mol.}$$

respectiv

$$\Delta_r S_{298(H_2O,g)}^0 = 1 \cdot S_{m(H_2O,g)}^0 - 1 \cdot S_{m(H_2)}^0 - \frac{1}{2} S_{m(O_2)}^0 = -44,38 \text{ J/K.}$$

de unde

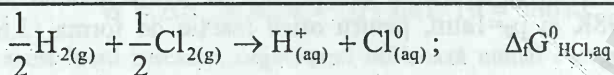
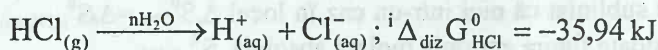
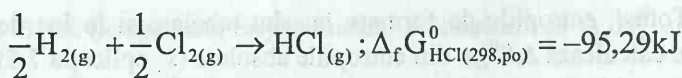
$$\Delta_f G_{H_2O,g(298,p_0)}^0 = -2,42 \cdot 10^5 - 298(-44,38) = -2,28 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

7.2.4.2 Energia Gibbs de formare a ionilor

Așa cum s-a considerat $\Delta_f H_{H^+,aq}^0 = 0$, la fel se consideră că

$\Delta_f G_{H^+,aq}^0 = 0$ și astfel se determină $\Delta_f G_{i,aq}^0$ a altor ioni.

De exemplu, din setul de reacții:



avem:

$$\Delta_f G^0_{(\text{HCl, aq})} = \Delta_f G^0_{\text{HCl}(298, \text{po})} + {}^i\Delta_{\text{diz}} G^0_{\text{HCl}} = -131,22 \text{ kJ}$$

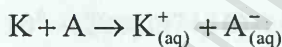
sau

$$\Delta_f G^0_{\text{HCl, aq}} = \Delta_f G^0_{\text{H}^+, \text{aq}} + \Delta_f G^0_{\text{Cl}^-, \text{aq}} = -131,22 \text{ kJ}$$

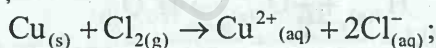
de unde

$$\Delta_f G^0_{\text{Cl}^-, \text{aq}} = -131,22 \text{ kJ/mol}.$$

Realizînd diverse combinații liniare între energiile Gibbs de formare ale ionilor, se poate determina $\Delta_f G^0_{i, \text{aq}}$ pentru diverși ioni, cunoscînd $\Delta_f G^0_{(\text{aq})}$ pentru reacții de forma:



De exemplu, pentru reacția:



$$\Delta_r G^0_{(\text{aq})} = -195,6 \text{ kJ}$$

avem:

$$\Delta_r G^0_{\text{CuCl}_2, \text{aq}} = \Delta_f G^0_{\text{Cu}^{2+}, \text{aq}} + 2\Delta_f G^0_{\text{Cl}^-, \text{aq}}$$

de unde

$$\Delta_f G^0_{\text{Cu}^{2+}, \text{aq}} = -195,6 - 2(-131,22) = +65,5 \text{ kJ/mol}$$

Mai jos se dau energiile Gibbs de formare ale cîtorva ioni mai des întîlniți.

ioni	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	F^-	Cl^-	I^-	HO^-	SO_4^{2-}
$\Delta_f G^0_{(298 \text{ K})}$	-293,8	-261,9	-282,3	-553,	-456,1	-276,5	-131,2	-51,68	-157,3	-742,2
kJ/mol										

7.2.5. Analiza entropică a variației energiei Gibbs

S-a găsit că evoluția spontană a unui sistem izolat către starea de echilibru se realizează cu creșterea entropiei acestuia, atîngînd valoarea maximă, constantă, la echilibru cînd procesele sînt reversibile. În aceste condiții, criteriul de evoluție este dat de inegalitatea (6.45):

$$dS_{\text{sist}} = d_i S \geq 0 \quad (= 0, \text{ la echilibru})$$

De asemenea, în cazul unei destinderi izoterm-izobare care este ireversibilă (v. 6.3.4), în acord cu (v. 6.88) avem:

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{sist}} + dS_{\text{med}} \geq 0 (= 0, \text{ eq.})$$

Rezultă că nu numai în sisteme izolate creșterea entropiei indică sensul de evoluție a sistemului dar și în sisteme închise sensul de evoluție este dat de variația pozitivă a entropiei globale, $dS_{\text{univ}} > 0$.

Pe de altă parte, pentru sisteme închise (ce realizează schimb de energie cu mediul), s-a găsit că sensul de evoluție este dat de (7.23):

$$dG = dH - TdS < 0;$$

În cele ce urmează, vom dovedi că inegalitatea (6.88) reprezintă un criteriu de evoluție a sistemelor către starea de echilibru, mult mai puternic decât inegalitatea (7.23). În acest scop vom considera un sistem închis în care au loc procese ireversibile la T și p constante. Sistemul realizează schimb de energie cu mediul său, care joacă rolul unui termostat (un rezervor mare) ce menține temperatura sistemului aproximativ constantă. Deci, $T_{\text{sist}} \cong T_{\text{med}}$. Sistemul și mediul său înconjurător (termostatul) sînt izolate. Variația entropiei sistemului este:

$$dS_{\text{sist}} = d_i S_{\text{sist}} + d_e S_{\text{sist}} \quad (7.54)$$

iar variația entropiei mediului este:

$$dS_{\text{med}} = d_i S_{\text{med}} + d_e S_{\text{med}} \quad (7.55)$$

În (7.54) și (7.55), întotdeauna $d_i S_{\text{sist}} > 0$ și $d_i S_{\text{med}} > 0$, dar $d_e S_{\text{sist}}$ și $d_e S_{\text{med}}$ sînt pozitive sau negative, după sensul de transfer, de la sistem către mediu sau de la mediu către sistem. În funcție de entropia produsă și entropia schimbată, atât dS_{sist} cît și dS_{med} pot fi pozitive sau negative însă, în acord cu (6.88), întotdeauna variația globală, $dS_{\text{univ}} \geq 0$. Deci,

$$dS_{\text{univ}} = d_i S_{\text{sist}} + d_e S_{\text{sist}} + d_i S_{\text{med}} + d_e S_{\text{med}} \geq 0 \quad (7.56)$$

Pentru variații finite, luînd în considerație (7.54) și (7.55), din (7.56)

obținem:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{med}} \geq 0 \quad (= 0, \text{ la echilibru}) \quad (7.57)$$

În acord cu ecuația (4.26):

$$\delta Q = dU + pdV$$

la presiune constantă, căldura primită de sistem de la termostat (mediu) contribuie la variația energiei interne a sistemului și la executarea unui lucru de volum.

Corespunzător, energia termostatului a scăzut astfel că variația globală a energiei, sistem + mediu, este nulă. Deci,

$$\Delta U_{\text{sist}} + p_{\text{sist}} \Delta V_{\text{sist}} + \Delta U_{\text{med}} + p_{\text{med}} \Delta V_{\text{med}} = 0 \quad (7.58)$$

sau

$$\Delta H_{\text{sist}} + \Delta H_{\text{med}} = 0 \leftrightarrow \Delta H_{\text{med}} = -\Delta H_{\text{sist}} \quad (7.59)$$

Temperatura sistemului fiind foarte apropiată de a mediului, din (7.59) avem:

$$\Delta S_{\text{med}} = \frac{\Delta H_{\text{med}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} \quad (7.60)$$

Introducînd (7.60) în (7.57) rezultă:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} \geq 0 \quad (7.61)$$

În condiții de T și p constante, din (7.61) obținem:

$$T \Delta S_{\text{univ}} = T \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}} \geq 0 \quad (7.62)$$

sau

$$T \Delta S_{\text{univ}} = -\Delta G_{\text{sist}} \geq 0 \quad (=0, \text{ la echilibru}) \quad (7.63)$$

De unde

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\frac{\Delta G_{\text{sist}}}{T} \geq 0 \quad (=0, \text{ echilibru}) \quad (7.64)$$

În acord cu inegalitatea (7.64), evoluția unui sistem închis în care se desfășoară procese ireversibile, se realizează cu creșterea entropiei globale (sistem + mediu). Ecuația (7.64) este extrem de importantă pentru că permite calculul variației globale a entropiei, ΔS_{univ} , din variația energiei Gibbs a sistemului care, în cazul reacțiilor chimice, se calculează ușor în condiții standard. Cu ajutorul ecuațiilor de mai sus să analizăm următoarele cazuri:

a) $\Delta_r H < 0$ și $\Delta_r S < 0$

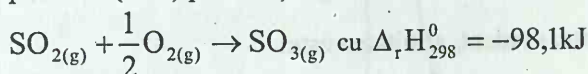
Din ecuația (7.60), $\Delta S_{\text{med}} = -\Delta H_{\text{sist}}/T$, rezultă că reacțiile exoterme duc la mărirea entropiei mediului. Creșterea entropiei mediului este cu atât mai mare cu cît reacția este mai exotermă și temperatura mediului este mai mică. Din acest motiv, reacțiile exoterme sînt favorizate de temperaturi joase ale mediului.

b) $\Delta_r H > 0$ și $\Delta_r S > 0$

În acord cu (7.60), $\Delta S_{\text{med}} < 0$. Reacția se desfășoară cu $\Delta S_{\text{sist}} > 0$, însă variația globală a entropiei este cu atât mai pozitivă cu cît temperatura mediului este mai mare. Rezultă că reacțiile endoterme sînt favorizate de temperaturi mari

ale mediului (termostatului). Într-adevăr, pentru ca reacția să se desfășoare trebuie ca sistemul să absoarbă energie sub forma de căldură din mediu.

Să exemplificăm (7.64) pe reacția:



și $\Delta_r S_{298}^0 = -83,28 \text{ J/K}$. Din (7.60) și (7.61) rezultă:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}}^0 - \frac{\Delta H_{\text{sist}}^0}{T} = -83,28 + 329,3 = +245,91 \text{ J/K}.$$

7.3 Producția de entropie și afinitatea chimică

Considerăm un sistem omogen în care are loc o singură reacție și care se găsește în echilibru mecanic și termic. În acest caz singura sursă de producere a entropiei în sistemul considerat este cea datorată reacției chimice. Starea sistemului este complet determinată de variabilele T , p și ξ care sînt aceleași în orice element de volum la un moment dat, t .

Pentru calculul producției de entropie, datorită în exclusivitate reacțiilor chimice, să revenim la ecuația (6.46) pe care o vom scrie astfel:

$$\delta Q' = T dS_{T,p} - \delta Q_{T,p} \quad (7.65)$$

Pe de altă parte, variațiile $dS_{T,p}$ și $\delta Q_{T,p}$ datorate numai reacțiilor chimice sînt date de (7.126) și (4.73):

$$dS_{T,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (7.66)$$

respectiv

$$\delta Q_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi$$

Cu (7.66) și (4.73), egalitatea (7.65) devine:

$$\delta Q'_{T,p} = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \right] d\xi \quad (7.67)$$

Notăm:

$$A_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (7.68)$$

Mărimea termodinamică, A , reprezintă afinitatea chimică a reacției și este o măsură a capacității reactanților de a reacționa (afinitatea unuia față de celălalt).

Luînd în considerație (6.127) și (4.74), egalitatea (7.68) devine:

$$A_{T,p} = -\Delta_r G_{T,p} \quad (7.69)$$

Cu (7.69) , egalitatea (7.67) ia forma:

$$\delta Q'_{T,p} = A_{T,p} d\xi = -\Delta_r G_{T,p} d\xi \geq 0 \quad (= 0 \text{ la echilibru}) \quad (7.70)$$

La T și V constante, evident, afinitatea este:

$$A_{T,v} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,v} - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,v} \quad (7.71)$$

Renunțînd la indici, (7.70) se scrie:

$$\delta Q' = A d\xi = -\Delta_r G d\xi \geq 0 \quad (= 0 \text{ la echilibru}) \quad (7.72)$$

Inegalitatea (7.72) se numește inegalitatea lui De Donder.

Din (7.72) avem:

$$A = -\Delta_r G = \frac{\delta Q'}{d\xi} \quad (7.73)$$

Înmulțind (7.73) cu $1/T$ și luînd în considerație (6.41), inegalitatea (7.73) devine:

$$\frac{A}{T} = -\frac{\Delta_r G}{T} = \frac{\delta Q'}{T d\xi} = \Delta S_{\text{univ}}$$

Deoarece $\delta Q'/T = d_i S$ și împărțind atât numărătorul cît și numitorul prin dt , egalitatea de mai sus ia forma:

$$\frac{A}{T} = -\frac{\Delta_r G}{T} = \frac{d_i S}{d\xi} = \frac{d_i S/dt}{d\xi/dt} = \frac{P}{v} \geq 0$$

De unde,

$$P = \frac{A}{T} \cdot v = -\frac{\Delta_r G}{T} v = \Delta S_{\text{univ}} \cdot v \geq 0 \quad (7.74)$$

În (7.74), P reprezintă producția de entropie datorată reacției chimice iar v este viteza acestei reacții. Să luăm în discuție numai prima egalitate din (7.74),

$$P = \frac{A}{T} v \geq 0 \quad (= 0 \text{ la echilibru}) \quad (7.75)$$

Inegalitățile (7.74) sau (7.75) se realizează în următoarele cazuri:

$$A > 0, v > 0$$

$$A < 0, v < 0$$

Să observăm că afinitatea reacției este de același semn ca și viteza de reacție. În primul caz, $A > 0$ și $v > 0$, reacția are loc spontan, de la stînga la dreapta și deci $P > 0$.

În cazul doi, $A < 0$, $v < 0$, reacția se desfășoară spontan, de la dreapta la stînga și, de asemenea, $P > 0$.

Deci, sensul de curgere a timpului este cel în care entropia crește.

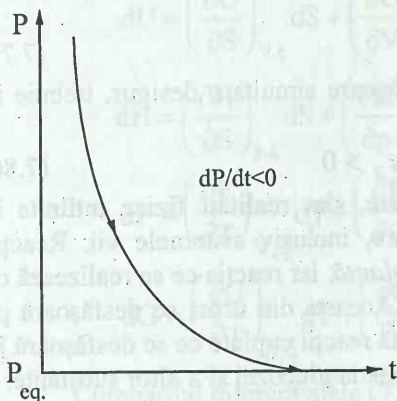


Fig. 7.5a

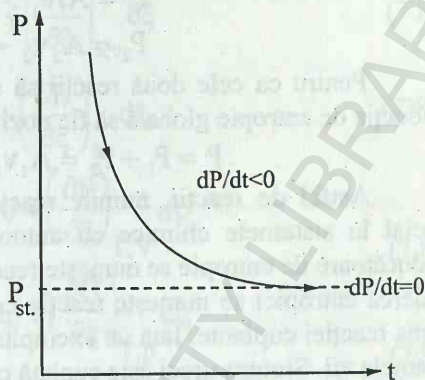


Fig. 7.5b

Producția de entropie este zero în următoarele condiții:

$$\begin{aligned} A = 0, v = 0; & \quad \text{echilibrul adevărat;} \\ A \neq 0, v = 0; & \quad \text{echilibru fals.} \end{aligned} \quad (7.76)$$

Este cazul unui amestec de H_2 și O_2 ce nu reacționează la temperaturi obișnuite.

Afinitatea, $A = 0$, exprimă condiția necesară și suficientă a existenței echilibrului termodinamic (chimic) într-un sistem închis (fig. 7.5a).

Dacă sistemul reactant este deschis, deci supus unor gradienti de concentrație ce nu depășesc anumite valori, atunci sistemul, neputînd atinge starea de echilibru unde $P = 0$, tinde la starea staționară unde producția de entropie este minimă, compatibilă cu condițiile la limită impuse (fig. 7.5b). Inegalitatea

$$\frac{dP}{dt} \leq 0 \quad (= 0, \text{ starea staționară}) \quad (7.77)$$

exprimă criteriul de evoluție a sistemelor către starea staționară, iar egalitatea (7.77) redă teorema producției minime de entropie pentru stări staționare ce se găsesc în vecinătatea echilibrului termodinamic (Prigogine, 1945, 1954).

Dacă în sistem au loc mai multe reacții simultane, (7.75) devine:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum_p \frac{A_p}{T} v_p \geq 0 \quad (= 0 \text{ la echilibru}) \quad (7.78)$$

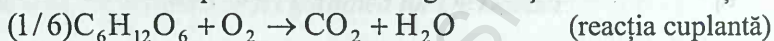
Să observăm că, în cazul reacțiilor ce se realizează simultan în același sistem, producția de entropie globală este dată de suma producțiilor de entropie pentru fiecare reacție și, evident, P trebuie să fie pozitivă. De aici rezultă o concluzie foarte importantă și anume că într-un sistem este posibil să se realizeze și reacții cu producție de entropie negativă pe seama reacțiilor cu producție de entropie pozitivă. Deci, dacă $A_1 > 0, v_1 > 0$ și $A_2 < 0, v_2 > 0$, atunci producțiile de entropie sînt:

$$\begin{aligned} P_1 &= A_1 v_1 > 0 \\ P_2 &= A_2 v_2 < 0 \end{aligned} \quad (7.79)$$

Pentru ca cele două reacții să se desfășoare simultan, desigur, trebuie ca producția de entropie globală să fie pozitivă:

$$P = P_1 + P_2 = A_1 v_1 + A_2 v_2 > 0 \quad (7.80)$$

Astfel de reacții, numite reacții cuplate, sînt realități fizice întâlnite în special în sistemele chimice cu autoorganizare, inclusiv sistemele vii. Reacția producătoare de entropie se numește reacție *cuplantă*, iar reacția ce se realizează cu scăderea entropiei se numește reacție *cuplată*. Aceasta din urmă se desfășoară pe seama reacției cuplante. Iată un exemplu de două reacții cuplate ce se desfășoară în sistemele vii. Sinteza ureei este cuplată cu combustia glucozei și a altor substanțe:



Afinitățile acestor reacții în condiții standard sînt:

$$A_1^0 = +481,275 \text{ kJ}; v_2 > 0$$

$$A_2^0 = -46,035 \text{ kJ}; v_1 > 0$$

Pentru ca cele două reacții să se desfășoare simultan, în acord cu (7.80), trebuie să fie îndeplinită condiția:

$$v_2 \leq \frac{A_1 v_1}{A_2} \quad (7.81)$$

În toate experimentele ce s-au realizat această inegalitate a fost verificată.

7.4 Afinitatea și potențialele termodinamice

În cele ce urmează, se vor stabili corelațiile dintre afinitatea chimică, A , și variația potențialelor termodinamice în funcție de avansarea, ξ , a reacțiilor.

Înlocuind expresia căldurii necompensate (7.72):

$$\delta Q' = A d\xi$$

în expresiile variațiilor elementare dU , dH , dF și dG , date de (7.1), (7.3), (7.9) și respectiv (7.15), rezultă:

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi \quad (7.82)$$

$$dH = TdS + Vdp - Ad\xi \quad (7.83)$$

$$dF = -SdT - pdV - Ad\xi \quad (7.84)$$

$$dG = -SdT + Vdp - Ad\xi \quad (7.85)$$

Pe de altă parte, s-a dovedit că funcțiile de stare $U = U(S, V, \xi)$, $H = H(S, p, \xi)$, $F = F(T, V, \xi)$ și $G = G(T, p, \xi)$ joacă rolul de potențiale termodinamice în condițiile menționate. Diferențialele totale ale acestor funcții de stare sînt:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,\xi} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,\xi} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} d\xi \quad (7.86)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,\xi} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} d\xi \quad (7.87)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \quad (7.88)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (7.89)$$

Comparând diferențialele (7.86) - (7.89) cu (7.82) - (7.85), prin identificare, se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,\xi} = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,\xi} = -p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = -A \quad (7.90)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,\xi} = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,\xi} = V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} = -A \quad (7.91)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,\xi} = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,\xi} = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = -A \quad (7.92)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -A \quad (7.93)$$

Ultima coloană de mai sus exprimă tocmai corelațiile dintre afinitatea chimică A și variațiile potențialelor termodinamice în funcție de avansarea ξ .

Deci,

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (7.94)$$

Cel mai des întâlnite sînt:

$$A_{T,V} = -(\partial F / \partial \xi)_{T,V} = -\Delta_r F_{T,V}; \quad A_{T,p} = -(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = -\Delta_r G_{T,p} \quad (7.95)$$

Așa cum efectul termic, dat de $(\partial U / \partial \xi)_{T,V} = u_{T,V}$ în condiții de T și V constante sau de $(\partial H / \partial \xi)_{T,p} = h_{T,p}$ în condiții de T și p constante, variază pe parcursul reacției, la fel și derivatele din (7.95) variază pe parcursul reacției.

Aceste derivate, implicit afinitatea unei reacții, rămîn constante numai dacă numărul de moli, n_i , al fiecărui participant la reacție este cu mult mai mare decît numărul de moli care reacționează, care ar putea fi egali cu coeficienții stoechiometrici. Deci, dacă $n_i \gg \nu_i$ avem:

$$-\Delta_r F_{T,V} = A_{T,V} = \text{const.}; -\Delta_r G_{T,p} = A_{T,p} = \text{const.} \quad (7.96)$$

Dacă au reacționat v_i moli, cu $v_i \ll n_i$, atunci, $\Delta_r F_{T,V}$ și $\Delta_r G_{T,p}$, din (7.96), reprezintă variația stoechiometrică a energiei Helmholtz, respectiv a energiei Gibbs, cînd $\xi = 1$. Evident, aceste variații sînt niște mărimi integrale.

Dacă în sistem se găsește un număr de moli egal cu coeficienții stoechiometrici, ca în reacția:



atunci afinitatea reacției scade odată cu creșterea avansării reacției, atingînd valoarea zero la starea de echilibru (fig.7.6).

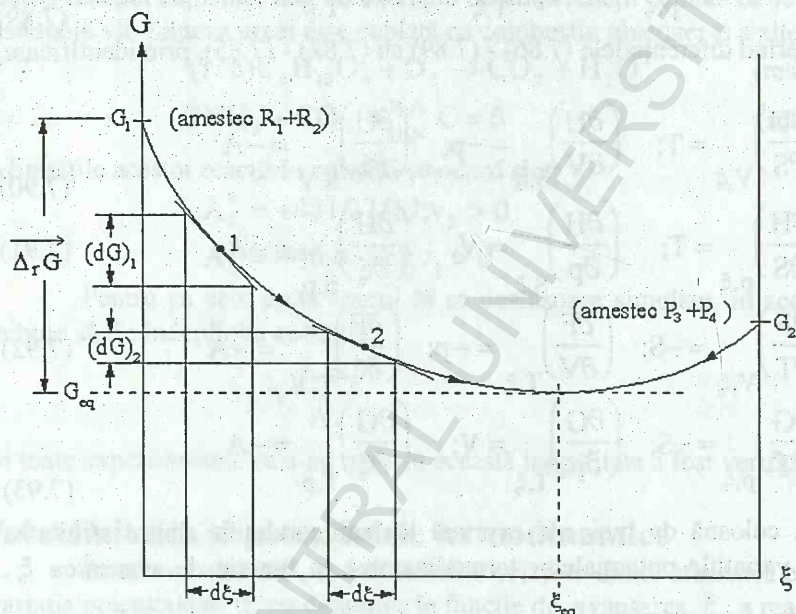


Fig.7.6

În fig.(7.6) energia Gibbs, $G_{(1)}$ de pe ordonata din stînga este dată de suma dintre energiile Gibbs molare standard ale reactanților plus energia Gibbs de amestecare a reactanților R_1 și R_2 adică $G_{(1)} = G_{mR1}^0 + G_{mR2}^0 + G_{(R1+R2)}^{am}$. Aceeași observație pentru $G_{(2)}$ de pe ordonata din dreapta, $G_{(2)} = G_{mP3}^0 + G_{mP4}^0 + G_{(P3+P4)}^{am}$. La starea de echilibru avem un amestec de reactanți și produși de reacție ce corespunde la o energie Gibbs minimă, G_{eq} . Dacă la starea de echilibru avansarea este ξ_{eq} atunci,

$$G_{eq} = (1 - \xi_{eq}) G_{mR1}^0 + (1 - \xi_{eq}) G_{mR2}^0 + \xi_{eq} G_{mP3}^0 + \xi_{eq} G_{mP4}^0 + G_{(R1+R2+P3+P4)}^{am} \quad (7.98)$$

Afinitatea reacției scade pe măsură ce reacția avansează spre starea de echilibru. Într-adevăr, panta tangentei la curba $G = f(\xi)$ din figura 7.6 care

reprezintă tocmai afinitatea reacției are valori din ce în ce mai mici. La diferite valori ale avansării avem:

$$A_1 = -(\Delta_r G)_1 = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_1 > A_2 = -(\Delta_r G)_2 = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_2 \quad (7.99)$$

La starea de echilibru, cînd tangenta este orizontală ($dG_{eq} = 0$), afinitatea este zero:

$$A_{eq} = -(dG/d\xi)_{eq} = 0 \quad (7.100)$$

Variațiile $(\Delta_r G)_i = (\partial G/\partial \xi)_i$ din (7.99) sînt mărimi diferențiale și, deci, diferite de $\Delta_r G$ din (7.96) sau $\Delta_r G = G_{eq} - G_{(1)}$ din fig. 7.6, care sînt mărimi integrale ce nu variază cu compoziția. Calculul exact al variației $\Delta_r \tilde{G} = G_{eq} - G_{(1)}$ este dat în (10.1.6). Vom arata că dacă $\xi_{eq} \rightarrow 1$, iar sistemul în care se desfășoară reacția (7.97) se comportă ideal atunci, $\Delta_r G = \Delta_r G^0 = G_2 - G_1 = G_2^0 - G_1^0$, deoarece $G_{(R_1+R_2)}^{am} = -G_{(P_3+P_4)}^{am}$. (Vezi calculele în (10.6.1)).

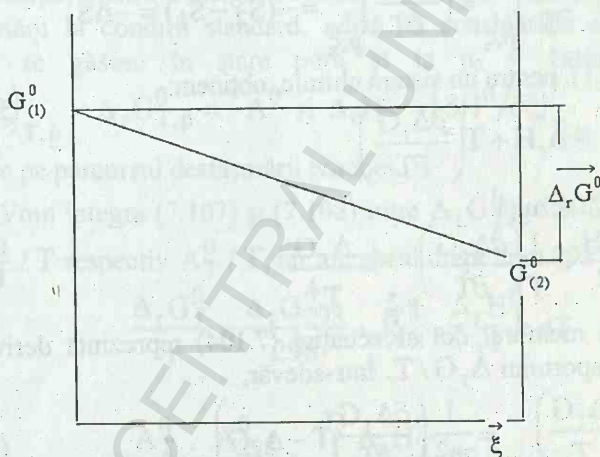


Fig. 7.7

În general, variația energiei Gibbs standard $\Delta_r G^0$ este data de (7.51):

$$\Delta_r G_{T,p}^0 = -A_{T,p}^0 = \Delta_r H_{T,p}^0 - T\Delta_r S_{T,p}^0$$

În acord cu diagrama data în fig.7.7, $\Delta_r G_{T,p}^0$ este dată de diferența $G_{(2)}^0 - G_{(1)}^0$. După cum se observă, scăderea energiei Gibbs standard de reacție este liniară. Inșă, așa cum am văzut, reacția are loc într-un amestec de reactanți cu formare de produși și deci intervine și energia Gibbs de amestecare ceea ce conduce la o parabolă convexă ca în fig.(7.6) (v. funcții de amestecare, cap.8. și echilibru chimic, 10.1.6).

La studiul echilibrului chimic vom pune în evidența cele două contribuții la variația energiei Gibbs într-o reacție chimică și anume: energiile Gibbs molare standard ale participanților la reacție și energiile Gibbs de amestecare (v.10.1.6)

Deoarece variația energiei Gibbs standard, între starea (1) și starea (2), este liniară, dată de linia standard (v. fig. 7.7), panta rămâne aceeași și

$$\Delta_r G_{T,p_0}^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right) = -A^0 = \text{const.} \quad (7.101)$$

7.5 Dependența energiei Gibbs și a afinității de temperatură

Această dependență este dată de (7.93), la presiune și compoziție constante:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} = -S$$

Dacă ne referim la două stări termodinamice, 1 și 2, atunci, din (7.93) avem:

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_{p,\xi} - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{p,\xi} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p,\xi} = -(S_2 - S_1) = -\Delta S \quad (7.102)$$

Înlocuind (7.102) în (7.21), pentru un sistem chimic, obținem:

$$\Delta_r G = \Delta_r H + T \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right) \quad (7.103)$$

Înmulțind (7.103) cu $1/T^2$, rezultă:

$$-\frac{\Delta_r H}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{p,\xi} - \frac{\Delta_r G}{T^2} \quad (7.104)$$

Să observăm că membrul doi al ecuației (7.104) reprezintă derivata în raport cu temperatura a raportului $\Delta_r G / T$. Într-adevăr,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right)_{p,\xi} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} T - \Delta_r G \right) \quad (7.105)$$

sau

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right)_{p,\xi} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta_r G}{T^2} \quad (7.106)$$

Cu (7.106), ecuația (7.104) devine:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right)_{p,\xi} = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (7.107)$$

Luînd în considerație că $\Delta_r G = -A$, din (7.107) obținem:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = \frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (7.108)$$

Ecuatiile (7.107) și (7.108) redau variația energiei Gibbs sau a afinității reacției cu temperatura. Avem cazurile:

a) $\Delta_r H > 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) < 0$, adică $\Delta_r G$ scade către valori negative cînd temperatura crește. Într-adevăr, creșterea temperaturii, așa cum știm, favorizează reacțiile endoterme. Dacă luăm în discuție ecuația (7.108), rezultă că afinitatea chimică, A , în cazul reacțiilor endoterme crește cu creșterea temperaturii (v. aplicația 7.6).

b) $\Delta_r H < 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) > 0$, adică $\Delta_r G$ crește către valori pozitive cînd temperatura crește. Așa cum știm, reacțiile exoterme sînt influențate negativ de creșterea temperaturii.

Deoarece atît $\Delta_r G = -A = \left(\partial G / \partial \xi \right)_{T,p}$ cît și $\Delta_r H = \left(\partial H / \partial \xi \right)_{T,p}$ variază cu compoziția, pentru a integra ecuațiile diferențiale (7.107) sau (7.108) trebuie să ne raportăm la condiții standard, adică să considerăm că atît reactanții cît și produșii se găsesc în stare pură și la $p_0 = 1 \text{ atm}$. În aceste condiții $\left(\partial G^0 / \partial \xi \right)_{T,p} = \Delta_r G_{T,p}^0 = -A^0$ și $\Delta_r H^0 = \left(\partial H^0 / \partial \xi \right)_{T,p}$. Aceste derivate rămîn constante pe parcursul desfășurării reacției.

Vom integra (7.107) și (7.108) între $\Delta_r G_{298}^0 / 298$ respectiv $A_{298}^0 / 298$ și $\Delta_r G_T^0 / T$ respectiv A_T^0 / T , iar membrul drept între 298 și T . Deci,

$$\frac{\Delta_r G_T^0}{T} = \frac{\Delta_r G_{298}^0}{298} + \int_{298}^T -\frac{\Delta_r H_T^0}{T^2} dT \quad (7.109)$$

și

$$\frac{A_T^0}{T} = \frac{A_{298}^0}{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r H_T^0}{T^2} dT \quad (7.110)$$

Însă, efectul termic al reacției, $\Delta_r H_T^0$, variază cu temperatura conform ecuației lui Kirchhoff (5.22):

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum v_i C_{mp,i}^0 dT$$

sau, după integrare, se găsește (5.24):

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \sum v_i a_i (T - 298) + \sum \frac{v_i b_i}{2} (T^2 - 298^2)$$

Introducând (5.24) în (7.109) sau (7.110) se obține expresia lui $\Delta_r G_T^0/T$ și respectiv A_T^0/T . Pentru $\Delta_r G_T^0/T$ avem:

$$\frac{\Delta_r G_T^0}{T} = \frac{\Delta_r G_{298}^0}{298} + \Delta_r H_{298}^0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \sum v_i a_i \ln \frac{T}{298} - 298 \cdot \sum v_i a_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - \sum \frac{v_i b_i}{2} (T - 298) - 298^2 \cdot \sum \frac{v_i b_i}{2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

de unde

$$\frac{\Delta_r G_T^0}{T} = \frac{\Delta_r G_{298}^0}{298} + \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \left(\Delta_r H_{298}^0 - 298 \sum v_i a_i - 298^2 \frac{\sum v_i b_i}{2} \right) - \sum v_i a_i \ln \frac{T}{298} - \frac{\sum v_i b_i}{2} (T - 298) \quad (7.111)$$

$$\text{Cu, } \Delta_r H_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f H_{i(298, p_0)}^0 \quad \Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0$$

Aplicația 7.6

Să se reprezinte dependența $\Delta_r G^0 = f(T)$, dată de (7.111), pentru reacția de obținere a acetilenei din metan: $2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$

cunoscând datele termodinamice din tabelul de mai jos:

compusul	$\Delta_f H_{i(298)}^0$ (J/mol)	$S_{m_i(298)}^0$ (J/molK)	c_{mp}^0 (J/molK)
CH ₄	$-74,81 \cdot 10^3$	186,2	$14,32 + 73,17 \cdot 10^{-3} T$
C ₂ H ₂	$226,83 \cdot 10^3$	200,8	$34,65 + 42,8 \cdot 10^{-3} T$
H ₂	0,0	130,6	$27,7 + 3,38 \cdot 10^{-3} T$

Rezolvare

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f H_{i(298, p_0)}^0 = 226,82 \cdot 10^3 - (-2 \cdot 74,81 \cdot 10^3) = 376,4 \cdot 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum v_i S_{m_i(298, p_0)}^0 = 200,8 + 3 \cdot 130,6 - 2 \cdot 186,2 = 220,2 \text{ J/K}$$

Cu aceste valori obținem:

$$\Delta_r G_{298}^0 = +3,108 \cdot 10^5 \text{ J}$$

De asemenea, se calculează:

$$\sum v_i a_i = 34,65 + 3 \cdot 27,7 - 2 \cdot 14,32 = 89,11$$

$$\sum v_i b_i = (42,8 + 3 \cdot 3,38 - 2 \cdot 73,17) \cdot 10^{-3} = -93,4 \cdot 10^{-3}$$

Introducând $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ cât și $\sum v_i a_i$ și $\sum v_i b_i$ în (7.111), pentru diferite temperaturi se obține reprezentarea din fig. 7.9.a și b.

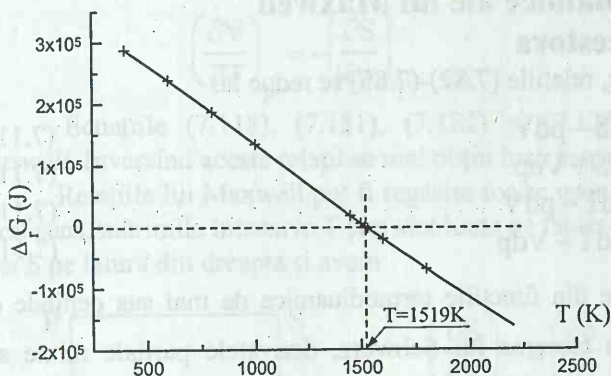


Fig. 7.8.a

Să observăm că, odată cu creșterea temperaturii, variația energiei Gibbs standard, $\Delta_r G_T^0$, scade, atingînd valoarea zero la $T=1519\text{K}$. S-a găsit că spontaneitatea reacției este dată de inegalitatea $\Delta_r G_{T,p} < 0$ (și nu de inegalitatea $\Delta_r G_T^0 < 0$), iar la echilibru $d G_{T,p} = 0$. Deoarece în aceste condiții amestecul gazos are o comportare aproape perfectă, rezultă că contribuția interacțiunilor dintre molecule este neglijabilă și $\Delta_r G_T \cong \Delta_r G_T^0$, iar la echilibru $dG = dG^0 = 0$.

Practic, reacția de formare a acetilenei se realizează la 1600K , cînd $\Delta_r G_{1600}^0 = -2,03 \cdot 10^4 \text{ J}$. Din $\Delta_r G_{1600}^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow K_p = 4,605$.

Pentru a observa mai bine temperatura la care procentul de acetilenă format este suficient de ridicat, în fig. 7.8 b se dă variația compoziției unui amestec metan, hidrogen și acetilenă funcție de temperatură. Se vede că la 1500K practic avem un procent suficient de mare de metan transformat în acetilenă.

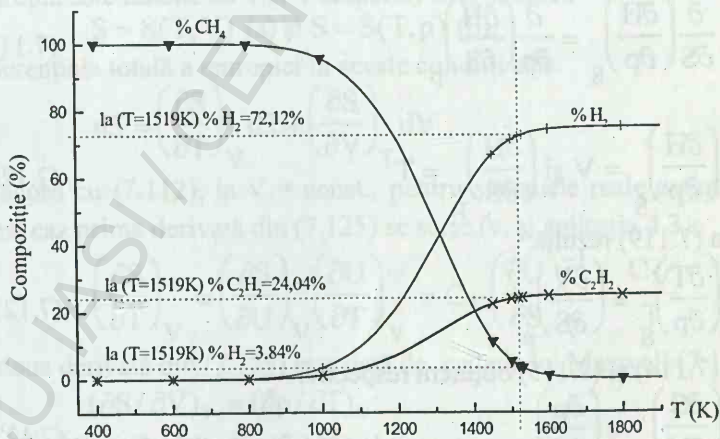


Fig. 7.8 b

7.6 Relațiile termodinamice ale lui Maxwell

Aplicații ale acestora

În absența reacțiilor chimice, relațiile (7.82)-(7.85) se reduc la:

$$dU = TdS - pdV \quad (7.112)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (7.113)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (7.114)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (7.115)$$

Observăm că fiecare din funcțiile termodinamice de mai sus depinde de două variabile. În acord cu teorema lui Schwarz, derivatele parțiale mixte ale funcției de două variabile, $z = z(x, y)$ sînt egale într-un punct (x_0, y_0) (v. (2.7)):

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

Din (2.7) și (7.112), considerînd $z \equiv U$; $x \equiv V$ și $y \equiv S$ obținem:

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (7.116)$$

Dar

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \text{ și } \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (7.117)$$

Înlocuind (7.117) în (7.116) avem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (7.118)$$

Din (2.7) și (7.113) luînd $z \equiv H$; $x \equiv p$ și $y \equiv S$ obținem:

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (7.119)$$

Însă

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \text{ și } \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad (7.120)$$

Înlocuind (7.120) în (7.119) rezultă:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (7.121)$$

Pe aceeași cale din (7.114) și (7.115) obținem respectiv:

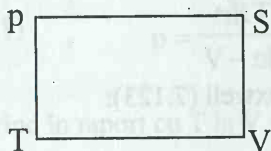
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.122)$$

și

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (7.123)$$

Ecuatiile (7.118), (7.121), (7.122) și (7.123) se numesc *relațiile lui Maxwell*. Inversînd aceste relații se mai obțin încă patru.

Relațiile lui Maxwell pot fi regăsite foarte ușor din diagrama de mai jos. În acest sens, mărimile intensive T și p sînt luate pe latura din stînga iar cele extensive V și S pe latura din dreapta și avem:



$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T; & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \end{aligned}$$

Am regăsit ecuațiile de mai sus dar inversate și care, evident, sînt tot ecuațiile lui Maxwell.

Cu ajutorul relațiilor lui Maxwell vom analiza variația entropiei, energiei interne, entalpiei, pentru cazul general și nu numai pentru gaze perfecte. De asemenea, vom găsi relațiile dintre C_p și C_v , în cazul general, și expresia coeficientului izentropic k_s .

7.6.1 Variația entropiei. Cazul general

Al doilea termen din ecuațiile (6.57) și (6.58) redă variația entropiei cu volumul, respectiv cu presiunea, dar numai în cazul gazelor perfecte. Ne interesează variația entropiei în cazul general (gaze reale, lichide etc.).

Entropia este funcție de T și V respectiv T și p , adică

$$S = S(T, V) \text{ (a) și } S = S(T, p) \text{ (b)} \quad (7.124)$$

Diferențiala totală a entropiei în aceste condiții este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (7.125)$$

În acord cu (7.112), la $V = \text{const.}$, pentru sistemele reale avem $S = S(U(T))$. În acest caz prima derivată din (7.125) se scrie (v. și aplicația 4.3):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V^{-1} = \frac{C_V}{T} \quad (7.126)$$

A doua derivată din (7.125) este dată de ecuația lui Maxwell (7.122):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Cu (7.126) și (7.122), din (7.125) obținem:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (7.127)$$

Diferențiala funcției (7.124.b) este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (7.128)$$

La $p = \text{const.}$ din (7.113) rezultă $S = S(H(T))$, iar prima derivată din (7.128) ia forma (v. și aplicația 4.3):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (7.129)$$

A doua derivată din (7.128) este dată de ecuația lui Maxwell (7.123):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Cu acestea (7.128) devine:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (7.130)$$

Ecuațiile (7.127) și (7.130) reprezintă ecuațiile cele mai generale, care dau variația entropiei în condițiile respective, valabile atât pentru gaze ideale cât și pentru gaze reale, sau alte stări de agregare, spre deosebire de ecuațiile (6.57) și (6.58), valabile numai pentru gaze ideale.

Derivatele $(\partial p / \partial T)_V$ și $(\partial V / \partial T)_p$, din (7.127) și (7.130), se obțin din ecuațiile de stare ce conțin parametri de stare T , p și V , luând în considerație expresia coeficientului de dilatare termică, α , dată de (1.38), respectiv expresia coeficientului de temperatură a presiunii, dată de (1.45)'. Într-adevăr, din (1.38) și (1.45)' avem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V \text{ respectiv } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p\beta \quad (7.131)$$

Luând în considerație (7.131), în condiții de $T = \text{const.}$, din (7.127) și (7.130) obținem:

$$dS = p\beta dV \text{ respectiv } dS = -\alpha V dp \quad (7.132)$$

Dacă α și β rămân constante, din (7.132) avem:

$$\Delta S = p\beta(V_f - V_i) \text{ și } \Delta S = -\alpha V(p_f - p_i) \quad (7.133)$$

Constantele α și β sînt tabelate pentru diferite substanțe.

În cazul gazelor perfecte derivatele, din (7.127) și (7.130), au expresiile:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \text{ și } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad (7.134)$$

Introducînd (7.134) în (7.127) și (7.130), la $T = \text{const.}$, regăsim (6.66):

$$\Delta S_{\text{ideal}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{p_i}{p_f}$$

În cazul gazelor reale trebuie să se ia în considerație ecuația Van der Waals (1.88):

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

de unde

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

Derivînd în raport cu T la $V = \text{const.}$, se obține: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$

Înlocuind această expresie în (7.127) avem:

$$\Delta S_{\text{real}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V - nb} dV = nR \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} = nR \ln \frac{p_i + \frac{n^2 a}{V_i^2}}{p_f + \frac{n^2 a}{V_f^2}} \quad (7.135)$$

Într-adevăr, ecuațiile (7.127) și (7.130) reprezintă cele mai generale expresii, capabile de a calcula variația entropiei pentru orice sistem, indiferent de forma de agregare.

7.6.2 Relația dintre C_p și C_v . Cazul general

În acest scop vom lua în considerație (7.127):

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Înmulțind (7.127) cu $(1/dT)$ la $p = \text{const.}$, obținem:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_v}{T} \left(\frac{dT}{dT}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{C_v}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.136)$$

Folosind relația ciclică de tipul (2.9), avem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (7.137)$$

de unde

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (7.138)$$

Introducînd (7.138) în (7.136) rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_V}{T} - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \quad (7.139)$$

Pe de altă parte, din expresia coeficientului de compresibilitate izotermă dat de relația (1.40):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

avem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{V\kappa_T} \quad (7.140)$$

Cu (7.140), egalitatea (7.139) ia forma:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_V}{T} + \frac{1}{\kappa_T V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \quad (7.141)$$

Ținând cont de expresia coeficientului de dilatare termică, α , dată de (1.38):

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

ecuația (7.141) devine:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_V}{T} + \frac{\alpha^2 V}{\kappa_T} \quad (7.142)$$

La $V = \text{const.}$ din (7.127) obținem:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (7.143)$$

La $p = \text{const.}$ din (7.130) avem:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (7.144)$$

Scăzînd din (7.144) egalitatea (7.143) și luînd în considerație (7.142), rezultă:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_p - \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_p}{T} - \frac{C_V}{T} = \frac{\alpha^2 V}{\kappa_T} \quad (7.145)$$

sau

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\kappa_T} \quad (7.146)$$

Aceasta este relația cea mai generală dintre C_p și C_v , care este valabilă oricare ar fi starea de agregare și comportamentul substanțelor. Reamintim că relația (4.98):

$$C_p - C_v = nR$$

este valabilă numai în cazul gazelor perfecte.

Aplicația 7.7

Să se găsească relația dintre C_p și C_v , dată de (7.146), luând în considerație ecuația $H = U + pV$ (4.56) și relația dintre $(\partial U / \partial T)_p$ și $(\partial U / \partial T)_V$, dată de (4.92).

Rezolvare

Prin derivarea funcției $H = U + pV$ în raport cu T la $p = \text{const.}$, obținem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (a)$$

Relația dintre $(\partial U / \partial T)_p$ și $(\partial U / \partial T)_V$ este dată de (4.92):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Înlocuind în (4.92), ecuația (7.149), avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Cu această egalitate, ecuația (a) devine:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Înlocuind $(\partial p / \partial T)_V$ cu expresia obținută cu relația ciclică (7.137) rezultă:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$$

Luând în considerație expresiile lui κ_T și α date de (1.40) respectiv (1.38), relația de mai sus ia forma finală (7.146)

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T} \quad (7.146)$$

7.6.3 Variația energiei interne și a entalpiei. Cazul general

Revenim la ecuațiile (7.112) și (7.113). În ecuația (7.112) introducem expresia variației entropiei, dată de (7.127), și obținem:

$$dU = TdS - pdV = T \left[\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] - pdV$$

sau

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (7.147)$$

Dacă în ecuația (7.113) introducem (7.130), avem:

$$dH = TdS + Vdp = T \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right] + Vdp$$

sau

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (7.148)$$

Ecuațiile (7.147) și (7.148) reprezintă cele mai fundamentale expresii ale variației energiei interne și entalpiei sistemelor. Derivatele parțiale $(\partial p / \partial T)_V$ și $(\partial V / \partial T)_p$ pot fi calculate din ecuațiile de stare sau luând în considerație constantele de material α , κ_T sau β .

În condiții de $T = \text{constant}$, din (7.147) obținem:

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (7.149)$$

Dar am văzut că membrul drept exprimă tocmai presiunea internă, Π , și deci (7.149) devine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \Pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (7.149a)$$

În cazul gazelor perfecte am găsit că $\Pi = (\partial U / \partial V)_T = 0$, adică presiunea internă datorată forțelor de coeziune este zero (v. 1.18).

Să exprimăm derivata parțială $(\partial p / \partial T)_V$, din (7.149), în funcție de α și κ_T .

Din relația circulară (7.137), avem (7.138):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Înlocuind derivatele parțiale din (7.138) cu expresiile obținute din ecuațiile de definiție ale lui α și κ_T

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V \text{ și respectiv } \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{V \kappa_T} \quad (7.150)$$

obținem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} = \beta p \quad (7.151)$$

Ultima egalitate s-a scris în baza ecuației (1.45).

Cu (7.151) ecuația presiunii interne, respectiv variația energiei interne în funcție de volum la $T = \text{const}$, ia forma finală:

$$\Pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \quad (7.152)$$

sau, luând în considerație (7.151), rezultă:

$$\Pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = p(T\beta - 1) \quad (7.153)$$

În condiții de $T = \text{const}$, din (7.148) avem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.154)$$

Înlocuind derivata parțială din (7.154) cu expresia dată de (7.150), obținem:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\alpha V = V(1 - T\alpha) \quad (7.155)$$

În cazul gazelor ideale am găsit că $(\partial H / \partial p)_T = 0$ (v. 4.90).

Aplicația 7.7

Un mol de azot este destins izoterm la $T=373\text{K}$, de la 30 la 10atm. Să se calculeze variația energiei interne și a entalpiei în acest proces dacă comportarea gazului este descrisă de ecuația van der Waals cunoscind:

$$a = 1,3504 \frac{\text{dm}^6}{\text{mol}^2} \text{ și } b = 3,864 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}};$$

Se dau : $T_{c(N_2)} = 126,2\text{K}$; $p_c = 33,5\text{atm}$; $V_{mc} = 0,0895\text{dm}^3$.

Rezolvare

Pentru calculul variației energiei interne și a entalpiei, vom lua în considerație ecuațiile (7.147) și (7.148), care la $T=\text{const}$. devin:

$$dU_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \quad (7.147)'$$

respectiv

$$dH_T = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \quad (7.148)'$$

Vom considera ecuația van der Waals scrisă sub forma (1.95):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.95)$$

Pentru a integra (7.147)', trebuie să se calculeze $(\partial p / \partial T)_V$. Deci,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b} \quad (a)$$

Introducând această relație în (7.147)' și integrând avem:

$$\Delta U_T = \int_{V_{mi}}^{V_{mf}} \left[T \left(\frac{R}{V_m - b} \right) - p \right] dV \quad (b)$$

Calculul lui V_{mi} și V_{mf} se realizează cu (1.95), scrisă pentru starea inițială și finală:

$$p_i = \frac{RT}{V_{mi} - b} - \frac{a}{V_{mi}^2} = \frac{0,082 \cdot 373}{V_{mi} - 3,86 \cdot 10^{-2}} - \frac{1,3504}{V_{mi}^2} = 30 \text{ atm}$$

de unde $V_{mi} = 1,016 \text{ dm}^3$. Luînd $p_f = 10 \text{ atm}$, din (1.95) găsim $V_{mf} = 3,054 \text{ l}$.

Introducînd expresia presiunii p din (1.95) și avînd și limitele de integrare, din (b) avem:

$$\Delta U_T = RT \int_{V_{mi}}^{V_{mf}} \frac{dV}{(V_m - b)} - RT \int_{V_{mi}}^{V_{mf}} \frac{dV}{(V_m - b)} + a \int_{V_{mi}}^{V_{mf}} \frac{dV}{V_m^2}$$

sau

$$\Delta U_T = a \left(\frac{1}{V_{mi}} - \frac{1}{V_{mf}} \right) = 0,877 \text{ l} \cdot \text{atm} = 89,87 \text{ J}$$

Pentru a calcula variația entalpiei, trebuie să se obțină expresia derivatei $(\partial V / \partial T)_p$ din (7.148)', pentru a putea integra. Deoarece este dificil de a calcula această derivată, se calculează inversa, $(\partial T / \partial V)_p$. În acest sens trebuie să se obțină expresia temperaturii din ecuația (1.95):

$$T = \left(\frac{V_m - b}{R} \right) \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \quad (c)$$

de unde

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p} = \frac{R}{\left(p - \frac{a}{V_m^2} + \frac{2ab}{V_m^3} \right)} \quad (d)$$

Introducînd (d) în (7.148)', prin integrare avem:

$$\Delta H_T = \int_{p_i}^{p_f} V dp - RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p - \frac{a}{V_m^2} + \frac{2ab}{V_m^3}} \quad (e)$$

În integrală, pentru a obține expresii de o singură variabilă, se calculează din (1.95) diferențiala dp :

$$dp = \left[RT \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V_m - b} \right) - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{a}{V_m^2} \right) \right] dV$$

sau

$$dp = \left[-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right] dV \quad (f)$$

Înlocuind expresia diferențialei dp dată de (f) și a presiunii p dată de (1.95) în (e), după calcule relativ simple se obține:

$$\Delta H_T = -RT \int_{v_i}^{v_f} \frac{V_m}{(V_m - b)^2} dV + \int_{v_i}^{v_f} \frac{2a}{V_m^2} dV + RT \int_{v_i}^{v_f} (V_m - b) dV$$

După integrare se obține:

$$\Delta H_T = 96,8J$$

7.6.4 Coeficientul de destindere izentropic k_s

Vom dovedi că există o diferență între coeficientul izentropic k_s , ce caracterizează o destindere reversibilă adiabetică în cazul general, și coeficientul de destindere adiabetică $\gamma = C_p / C_v$, valabil numai la gaze ideale. Am demonstrat că într-o destindere adiabetică reversibilă entropia rămâne constantă, în timp ce parametrii măsurabili p și V se modifică (v. 6.3.3.e). Diferențiala funcției $S = S(p, V)$ este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV \quad (7.156)$$

Cum $S = \text{const.}$, într-o destindere adiabetică reversibilă, din (7.156) rezultă:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV = 0 \quad (7.157)$$

Luînd în considerație ecuațiile lui Maxwell, (7.118) și (7.121), expresia (7.157) devine:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S dp + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S dV = 0 \quad (7.158)$$

Înmulțind (7.158) cu $(\partial T / \partial V)_S$ rezultă:

$$-dp + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s dV = 0 \quad (7.159)$$

sau

$$-dp + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s dV = 0 \quad (7.160)$$

Din (7.160) avem:

$$\frac{dp}{p} - \frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \frac{dV}{V} = 0 \quad (7.161)$$

Notăm:

$$k_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \quad (7.162)$$

În (7.162), k_s reprezintă exponentul de destindere izentropică. Cu această notație (7.161) ia forma:

$$\frac{dp}{p} + k_s \frac{dV}{V} = 0 \quad (7.163)$$

Integrînd (7.163), obținem:

$$pV^{k_s} = \text{const.} = C \quad (7.164)$$

sau

$$p_1 V_1^{k_s} = p_2 V_2^{k_s} \quad (7.165)$$

Ecuția (7.163) arată că presiunea și volumul, într-o destindere adiabatică reversibilă ($S = \text{const.}$), variază după o ecuație de forma (7.164). Această relație este deosebit de importantă pentru calculul lucrului mecanic realizat de sistem într-un proces de destindere reversibil-adiabatic de la starea ($p_1 V_1$) la starea ($p_2 V_2$). Într-adevăr, luînd în considerație (7.164), (7.165) și (4.6),

$$\delta W_{\text{rev}} = -pdV$$

avem:

$$W_{\text{rev}} = -\int_1^2 pdV = \int_1^2 CV^{-k_s} dV = -C \frac{V^{1-k_s}}{1-k_s} \Big|_1^2$$

sau

$$W_{\text{rev}} = \frac{1}{k_s - 1} [CV_2^{1-k_s} - CV_1^{1-k_s}] = \frac{1}{1-k_s} [p_2 V_2^{k_s} V_2^{1-k_s} - p_1 V_1^{k_s} V_1^{1-k_s}]$$

de unde

$$W_{\text{rev}} = \frac{p_1 V_1}{k_s - 1} \left[\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} - 1 \right] \quad (7.166)$$

Luînd în considerare (7.165), expresia (7.166) devine:

$$W_{\text{rev}} = \frac{p_1 V_1}{k_s - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{k_s - 1} - 1 \right] \quad (7.167)$$

De subliniat că există o diferență între exponentul destinderii izentropice k_s și coeficientul de destindere adiabatică $\gamma = C_p / C_v$. Egalitatea $k_s = \gamma = C_p / C_v$ se realizează numai la limita gazului ideal. Să dovedim aceasta. În acest scop, derivatele parțiale din (7.159) le obținem din relațiile ciclice ale variabilelor (p,T,S) și (T,V,S):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (7.168)$$

de unde

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T} \quad (7.169)$$

și respectiv

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -1 \quad (7.170)$$

Din această egalitate avem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} \quad (7.171)$$

Introducând (7.169) și (7.171) în (7.159) rezultă:

$$-dp + \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} dV = 0 \quad (7.172)$$

În această egalitate înlocuim:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} C_v \text{ și } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} C_p \quad (7.173)$$

și obținem:

$$dp - \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV = 0 \quad (7.174)$$

sau

$$\frac{dp}{p} - \frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = 0 \quad (7.175)$$

Comparînd (7.175) cu (7.163) avem:

$$k_S = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{C_p}{C_V} \quad (7.176)$$

Să observăm că:

$$k_S = \frac{C_p}{C_V} = \gamma \quad (7.177)$$

numai dacă

$$-\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 1 \quad (7.178)$$

cu

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 1 \quad (7.179)$$

Egalitatea (7.178) se realizează numai în cazul gazelor perfecte, în condiții izoterme, cînd există relația liniară

$$\frac{V}{p} = -\frac{dV}{dp} \quad (7.180)$$

7.6.5 Efectul Joule - Thomson

Gay-Lussac și mai tîrziu Joule au stabilit experimental că dacă un gaz perfect suferă o destindere adiabatică în vid, temperatura acestuia rămîne constantă. Într-adevăr, noi am găsit că în cazul gazelor perfecte energia internă a acestora nu depinde de volumul pus la dispoziția gazelor, adică în acord cu (7.149) și (1.18) avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \Pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p = 0$$

De menționat că $(\partial U / \partial V)_T = 0$, chiar dacă destinderea gazului perfect nu se face în vid. Cu atît mai mult, în această situație, energia internă rămîne constantă.

În schimb, dacă un gaz real suferă o destindere adiabatică (nu neapărat în vid), temperatura acestuia se micșorează după procesul de destindere. Cu alte cuvinte, energia internă a acestuia a scăzut. Conform cu (7.149) avem:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \Pi = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p < 0 \quad (7.181)$$

În procesul de destindere, legăturile de tip van der Waals dintre moleculele gazului real se rup, iar acest fenomen se realizează cu consum de energie. Din acest motiv, gazul real se răcește în timpul destinderii adiabatice.

Efectul de răcire în timpul destinderii se numește efect Joule - Thomson.

Să studiem acest efect. Vom considera un sistem izolat adiabetic de mediu (fig. 7.10). Conducta prin care curge gazul este prevăzută cu un perete fix, A,

prevăzut cu niște orificii. Secțiunea totală a acestor orificii este mai mică decât secțiunea, S , a conductei. Din acest motiv, presiunea $p_1 > p_2$.

Efectul scăderii presiunii jetului de gaz (fluid în general) datorită micșorării secțiunii conductei poartă numele de laminare.

Vom delimita conducta prin care curge gazul prin două pistoane imaginare I și II. În stînga peretelui A cu orificii, gazul care curge prin conductă între I și A are temperatura T_1 , presiunea p_1 și volumul V_1 . După ce a suferit procesul de laminare (destindere) în partea dreaptă între A și II, gazul are temperatura T_2 , presiunea p_2 și volumul V_2 .

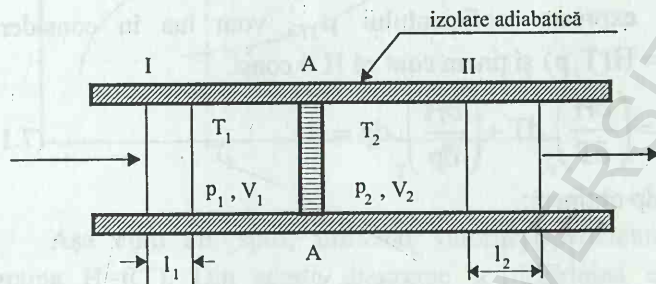


Fig. 7.10

Într-un interval de timp Δt , pistonul imaginat I se deplasează pe distanța l_1 , iar pistonul imaginat II pe distanța l_2 . Evident $l_2 > l_1$ deoarece $p_2 < p_1$.

Dacă pistonul I s-a deplasat pînă în A, sistemul a primit lucrul de volum,

$$W_1 = p_1 \Delta V_1 = p_1 V_1 \quad (7.182)$$

În același timp, după destindere, sistemul a executat un lucru de volum,

$$W_2 = -p_2 \Delta V_2 = -p_2 V_2 \quad (7.183)$$

Lucrul mecanic rezultat este dat de suma algebrică:

$$W = W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (7.184)$$

Variația energiei interne totale a sistemului considerat ce a suferit laminarea (destinderea) este:

$$\Delta U = Q + W \quad (7.185)$$

Deoarece destinderea este adiabatică (sistemul nu schimbă energie sub formă de căldură cu mediul), $Q = 0$, iar din (7.184) și (7.185) rezultă $\Delta U = W$, adică

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

sau

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \quad (7.186)$$

de unde

$$H_2 = H_1 \quad (7.187)$$

Egalitatea (7.187) exprimă un rezultat extrem de important și anume: în procesul de destindere adiabatică (laminare adiabatică), entalpia unui gaz sau în

general a unui fluid rămâne constantă, cu alte cuvinte variația de entalpie ce însoțește o laminare adiabatică este nulă. Destinderea adiabatică este izentalpică.

Mărimea fizică măsurată în experimentul de mai sus este variația de temperatură cu presiunea în condiții de $H=\text{const.}$, adică

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \mu_{JT} \quad (7.188)$$

unde μ_{JT} se numește coeficient Joule-Thomson diferențial (notație conform IUPAC).

Pentru a găsi expresia coeficientului μ_{JT} , vom lua în considerație diferențiala funcției $H = H(T, p)$ și ținem cont că $H = \text{const.}$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0 \quad (7.189)$$

Înmulțind (7.189) cu $1/dp$ obținem:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dp}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{C_p} \quad (7.190)$$

Luind în considerație (7.154) și expresia coeficientului dilatării termice α , avem:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p} \quad (7.191)$$

Determinând experimental variația de temperatură dT datorată variației de presiune dp ($dp=p_1-p_2$), se calculează μ_{JT} . Cu ajutorul valorilor obținute se construiesc diagrame $H = f(T)$ pentru gazele (fluidele) studiate. De aici se determină C_p , volumul molar și efectul Joule-Thomson integral pe care-l definim mai jos.

Dacă diferența de presiune, $\Delta p = p_2 - p_1$, în procesul de laminare adiabatică este mare, atunci și diferența de temperatură, $\Delta T = T_2 - T_1$ este mare.

În acest caz, efectul corespunzător se numește efect Joule-Thomson integral și este obținut prin integrarea ecuației (7.191):

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT} dp \quad (7.192)$$

Efectul Joule - Thomson integral se caracterizează prin valori foarte mari. De exemplu, în urma laminării adiabactice a vaporilor de apă de la $p_1=3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ la $p_2=1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, temperatura scade de la $T_1=724 \text{ K}$ la $T_2=454 \text{ K}$.

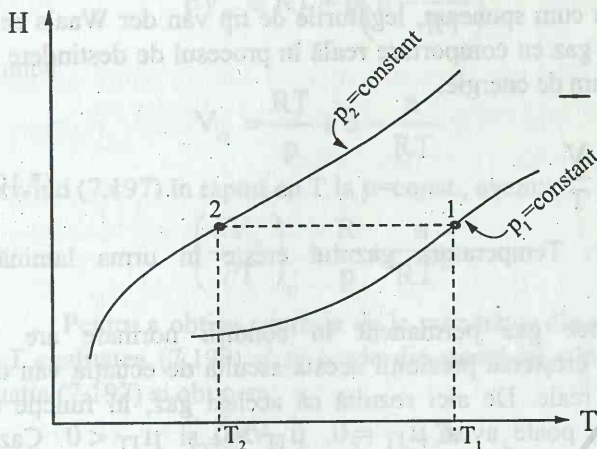


Fig. 7.11

Așa cum am spus, utilizând valorile coeficientului μ_{JT} se trasează diagrama $H=f(T)$. Din aceste diagrame se determină efectul Joule-Thomson integral (fig. 7.11).

Cunoscând T_1 și p_1 înainte de laminare, din diagrama $H = f(T)$ se determină T_2 dacă se cunoaște curba la presiunea p_2 .

Experimental, s-a constatat că în funcție de comportamentul gazului la presiuni mari, coeficientul μ_{JT} poate fi pozitiv, negativ sau zero. Vom analiza aceste cazuri luînd în considerație (7.191).

a) Dacă

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{V}{T}\right)_p \quad (7.193)$$

din (7.191) avem:

$$\mu_{JT} = \frac{T\left(\frac{V}{T}\right)_p - V}{C_p} = 0 \quad (7.194)$$

Egalitatea (7.193) este adevărată numai dacă volumul crește liniar cu temperatura. Aceasta se realizează numai în cazul gazelor perfecte.

Am ajuns la aceeași concluzie ca și cea obținută din (7.149), $(\partial U / \partial V)_T = \Pi = 0$.

b) Dacă,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > \frac{V}{T} \quad (7.195)$$

din (7.191) rezultă că $\mu_{JT} > 0$. Deci, în urma destinderii adiabactice gazul își micșorează temperatura. Așa cum spuneam, legăturile de tip van der Waals ce se stabilesc între moleculele de gaz cu comportare reală în procesul de destindere se rup. Ruperea are loc cu consum de energie.

c) Dacă

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < \frac{V}{T} \quad (7.196)$$

din (7.191) avem $\mu_{JT} < 0$. Temperatura gazului crește în urma laminării adiabactice.

Se cunoaște că orice gaz permanent în condiții normale are un comportament perfect, iar cu creșterea presiunii acesta ascultă de ecuația van der Waals, valabilă pentru gaze reale. De aici rezultă că același gaz, în funcție de valorile parametrilor T și p , poate avea $\mu_{JT} = 0$, $\mu_{JT} > 0$ și $\mu_{JT} < 0$. Cazul $\mu_{JT} = 0$ se numește punct de inversie a efectului Joule-Thomson.

Locul geometric al punctelor de inversie într-o diagramă de stare a unui gaz (fluid) se numește curbă de inversie Joule - Thomson.

Toate punctele care se află pe curba de inversie satisfac ecuația (7.194). În fig. 7.12 se dă curba de inversie a azotului în reprezentarea $p=f(T)$.

În acord cu teorema stărilor corespondente, se poate trasa și curba de inversie generalizată în reprezentarea $\pi = f(\tau)$ (fig. 7.13).

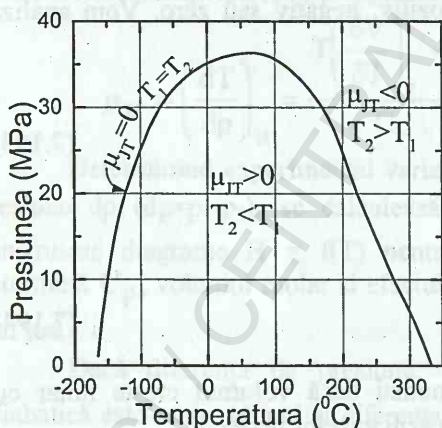


Fig. 7.12

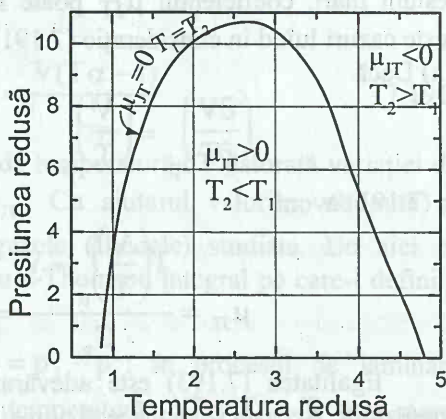


Fig. 7.13

Luind în considerație ecuația van der Waals, ne propunem să calculăm expresia coeficientului μ_{JT} și temperatura de inversie în funcție de constantele a și b . După efectuarea calculelor în ecuația van der Waals, neglijând ultimul termen cu ab și înlocuind $V_m = RT/p$, s-a obținut ecuația (1.90):

$$pV_m \cong RT + p\left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

de unde

$$V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \quad (7.197)$$

Derivînd (7.197) în raport cu T la $p = \text{const.}$, avem:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \quad (7.198)$$

Pentru a obține expresia de la numărător din ecuația (7.191), se înmulțește cu T egalitatea (7.198) și se scade din membrul stîng V_m iar din membrul drept ecuația (7.197) și obținem:

$$T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - V_m \cong \frac{2a}{RT} - b \quad (7.199)$$

Cu (7.199), coeficientul μ_{JT} din (7.191) devine:

$$\mu_{JT} \cong \frac{1}{C_{mp}} \left(\frac{2a}{RT} - b\right) \quad (7.200)$$

Cunoscînd a și b pentru diferite gaze, se poate calcula μ_{JT} .

Dacă se reprezintă $\mu_{JT} = f(T)$, se obțin informații extrem de utile în ceea ce privește forțele de atracție și de respingere dintre moleculele gazelor reale (fig. 7.14).

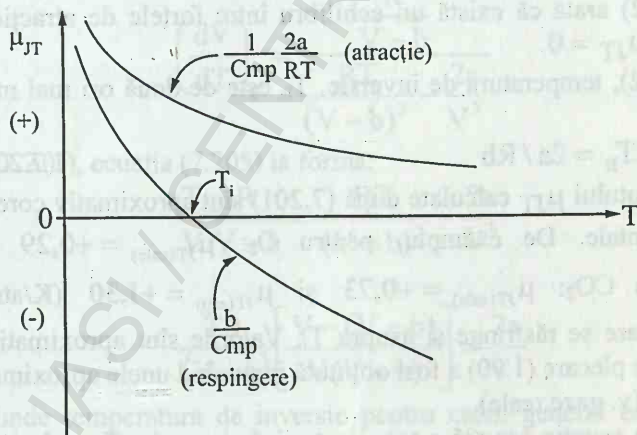


Fig. 7.14

În acest scop vom scrie (7.200) astfel:

$$\mu_{JT} \cong \frac{1}{C_{mp}} \frac{2a}{RT} - \frac{b}{C_{mp}} \quad (7.201)$$

Primul termen din (7.201) desemnează forțele de atracție dintre molecule, deoarece $a/V_m^2 = \Pi$ ne dă tocmai presiunea internă ce se manifestă în domeniul descendent al reprezentării $pV_m = f(p)$ (v. ecuația 1.78).

Al doilea termen din (7.201) desemnează forțele de respingere dintre molecule ce se manifestă la presiuni mari, în domeniul ascendent al diagramei $pV_m = f(p)$ (vezi ecuația 1.85). Deci, când $\frac{1}{C_{mp}} \frac{2a}{RT} > \frac{b}{C_{mp}} \Rightarrow \mu_{JT} > 0$. În

momentul destinderii, legăturile van der Waals se rup cu consum de energie. Gazul își micșorează temperatura. Dacă gazul se află la presiuni foarte mari când apar forțe de repulsie între molecule, după destindere distanța dintre molecule se mărește pînă la o valoare optimă ce corespunde la o energie minimă. Deci temperatura crește datorită realizării unor legături van der Waals când se degajă energie. În astfel de situații,

$$\frac{1}{C_{mp}} \frac{2a}{RT} < \frac{b}{C_{mp}} \Rightarrow \mu_{JT} < 0$$

Din egalitatea

$$\frac{1}{C_{mp}} \frac{2a}{RT} - \frac{b}{C_{mp}} = \mu_{JT} = 0 \quad (7.202)$$

se obține temperatura de inversie

$$T_i \cong 2a/Rb \quad (7.203)$$

Egalitatea (7.202) arată că există un echilibru între forțele de atracție și forțele de repulsie, când $\mu_{JT} = 0$.

În acord cu (1.92), temperatura de inversie, T_i , este de două ori mai mare decît temperatura Boyle:

$$T_i = 2T_B = 2a/Rb \quad (7.203)'$$

Valorile coeficientului μ_{JT} calculate după (7.201) sînt aproximativ corecte față de cele experimentale. De exemplu, pentru O_2 : $\mu_{JT(cal)} = +0,29$ iar $\mu_{JT(exp)} = +0,31$; pentru CO_2 : $\mu_{JT(cal)} = +0,73$ și $\mu_{JT(exp)} = +1,30$ (K/atm). Evident această aproximare se răsfrînge și asupra T_i . Valorile sînt aproximative, deoarece însăși ecuația de plecare (1.90) a fost obținută impunînd unele aproximații în ecuația van der Waals (v. gaze reale).

Pentru a obține o ecuație corectă a temperaturii de inversie, T_i , trebuie să luăm în considerație ecuația van der Waals (1.87) și expresia coeficientului μ_{JT} dată de (7.191). La temperatura de inversie $\mu_{JT} = 0$ și din (7.191) avem:

$$T\alpha = 1 \quad (7.204)$$

Introducând expresia coeficientului α dată de (1.38), avem:

$$\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1 \quad (7.205)$$

Vom calcula derivata din (7.205) utilizând ecuația van der Waals (1.87) de unde obținem:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (7.206)$$

Derivând pe rând (7.206) în raport cu T și apoi cu V avem:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (7.207)$$

respectiv

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (7.208)$$

Din relația circulară a variabilelor (p, T, V)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1 \quad (7.209)$$

rezultă:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} \quad (7.210)$$

Înlocuind derivatele parțiale din (7.210) cu expresiile acestora date de (7.207) și (7.208), obținem:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \quad (7.211)$$

Cu (7.211), ecuația (7.205) ia forma:

$$\frac{T}{V} \frac{R}{V-b} = \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} \quad (7.212)$$

sau

$$\frac{TR}{(V-b)} \left[\frac{V-(V-b)}{V(V-b)} \right] = \frac{2a}{V^3} \quad (7.213)$$

de unde temperatura de inversie pentru cazul general este exprimată în volum molar:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \frac{(V_m - b)^2}{V_m^2} \quad (7.214)$$

Comparând (7.214) cu (7.203) observăm că T_i obținută din (7.203) diferă de (7.214) cu produsul $(V_m - b)^2 / V_m^2$.

Evident că T_i calculată cu (7.214) este foarte apropiată de cea experimentală.

Aplicația 7.8

Folosind ecuația van der Waals să se traseze diagramele temperaturilor de inversie în coordonate p-T pentru următoarele gaze: N_2 ($a=0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$, $b=3.864 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$), O_2 ($a=0.1381 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$, $b=3.184 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$) și pentru H_2 ($a=0.0248 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$, $b=2.660 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$), și să se compare rezultatele.

Rezolvare

Din ecuația de definiție a coeficientului $\mu_T = V(T\alpha - 1)/C_{mp}$ la temperatura de inversie avem $\mu_T = 0$. Deci obținem:

$$T\alpha(T, V) = 1.$$

(a)

$$\text{unde } \alpha(T, V) = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right) = \frac{1}{V} \left/ \left(\frac{dT}{dV} \right) \right.$$

Ținând cont de ecuația de stare van der Waals rezultă:

$$\alpha(T, V) = \frac{1}{V} \cdot \frac{R}{\frac{2ab}{V^3} - \frac{a}{V^2} + p}$$

$$\text{În plus avem și ecuația de stare: } p(T, V) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (b)$$

Eliminând volumul din ecuațiile (a) și (b) se obține o ecuație în variabile p-T, care reprezintă tocmai curba de inversie. Intrucât calculele simbolice devin excesiv de complicate în acest caz (și-n cazul celorlalte ecuații de stare considerate), parametrul V din ecuațiile (a) și (b) îl vom calcula numeric, adică îl exprimăm sub forma unei serii:

$$V_i = V_0 + \frac{i}{\max} (V_f - V_0), \text{ cu } i=1..\max;$$

unde max este numărul de puncte în care se calculează curba respectivă. (În diagramele din fig 7. 15 și 7.16 am luat 10000 puncte pentru fiecare curbă în parte). În prealabil se determină volumele V_0 și V_f rezolvând sistemul (a)-(b), în care s-a impus o anumită presiune suficient de apropiată de zero.

2. Se urmărește același procedeu ca-n primul caz, doar că în (b) se scrie forma explicită a ecuației de stare considerate, iar α are forma corespunzătoare ecuației de stare considerate.

Dăm diagramele respective în figurile de mai jos:

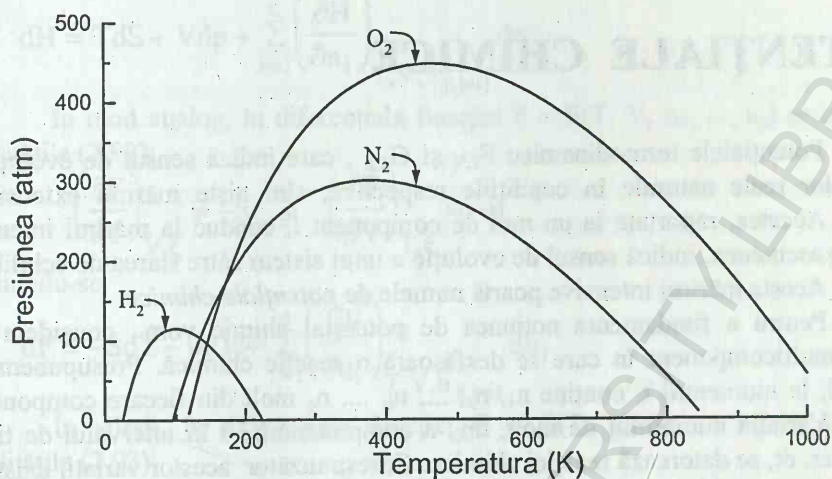


Fig. 7.15

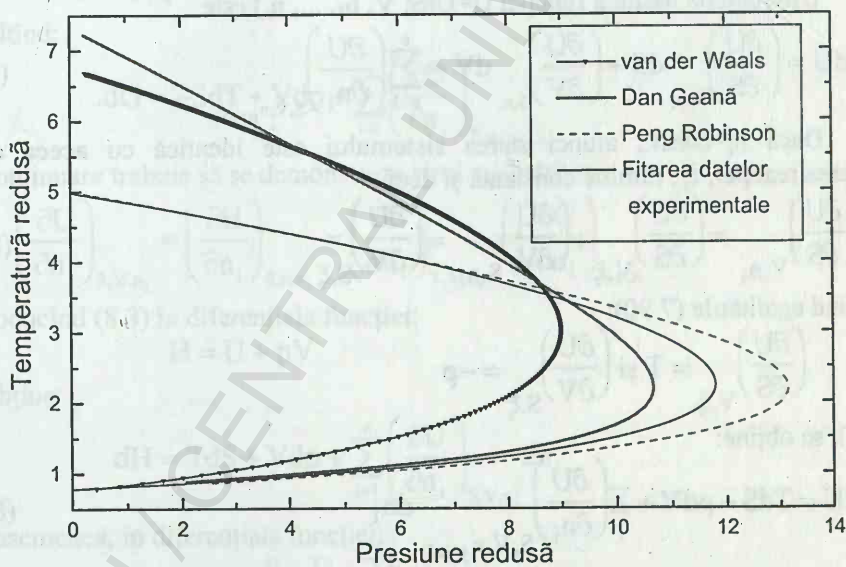


Fig. 7.16

8

POTENȚIALE CHIMICE

Potențialele termodinamice $F_{T,V}$ și $G_{T,p}$, care indică sensul de evoluție a sistemelor reale naturale în condițiile respective, sînt niște mărimi extensive.

Acestea, raportate la un mol de component i , conduc la mărimi intensive care, de asemenea, indică sensul de evoluție a unui sistem către starea de echilibru.

Aceste mărimi intensive poartă numele de *potențiale chimice*.

Pentru a fundamenta noțiunea de potențial chimic vom considera un sistem multicomponent în care se desfășoară o reacție chimică. Presupunem că sistemul, la momentul t , conține $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_c$ moli din fiecare component.

Variația numărului de moli, dn_i , a componentului i în intervalul de timp elementar, dt , se datorează reacției chimice. Corespunzător acestor variații există o variație a potențialelor termodinamice $U_{S,V}$, $H_{S,p}$, $F_{T,V}$ și $G_{T,p}$. Vom scrie diferențialele totale ale acestor funcții.

Diferențiala totală a funcției $U=U(S, V, n_1, \dots, n_c)$ este

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{n=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (8.1)$$

Dacă $n_i = \text{const.}$, atunci starea sistemului este identică cu aceea cînd avansarea reacției, ξ , rămîne constantă și deci

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \xi}; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \xi} \quad (8.2)$$

Înlocuind egalitățile (7.90):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \xi} = T \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \xi} = -p$$

în (8.1), se obține:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (8.3)$$

De asemenea, $H = H(S, p, n_1, \dots, n_c)$. De unde,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p} dn_i \quad (8.4)$$

Introducînd derivatele (7.91):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, \xi} = T \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, \xi} = V$$

în (8.4), avem:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j(j \neq i)}} dn_i \quad (8.5)$$

În mod analog, în diferențiala funcției $F = F(T, V, n_1, \dots, n_c)$ se introduc egalitățile (7.92):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \xi} = -S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \xi} = -p$$

obținându-se:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j(j \neq i)}} dn_i \quad (8.6)$$

În sfârșit, în diferențiala funcției $G = G(T, p, n_1, \dots, n_c)$ se introduc egalitățile (7.93):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi} = -S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi} = V$$

rezultând:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j(j \neq i)}} dn_i \quad (8.7)$$

În continuare trebuie să se demonstreze șirul egalităților:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (8.8)$$

Introducând (8.3) în diferențiala funcției:

$$H = U + pV$$

se obține:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (8.9)$$

De asemenea, în diferențiala funcției:

$$F = U - TS$$

se introduce tot (8.3) și rezultă:

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (8.10)$$

Dacă, în diferențiala funcției, $G = H - TS$, se introduce (8.9), se obține:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} dn_i \quad (8.11)$$

Comparând ecuațiile (8.9), (8.10) și (8.11) cu ecuațiile (8.5), (8.6) și (8.7), observăm că egalitățile (8.8) sînt satisfăcute.

Urmîndu-l pe Gibbs, derivatele parțiale (8.8) reprezintă potențialul chimic al componentului i , în condițiile respective, pe care-l vom nota cu μ_i . Deci,

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (8.12)$$

(Observație: s-a arătat că $(\partial U / \partial n_i)_{T,V} = \bar{U}_i$ și $(\partial H / \partial n_i)_{T,p} = \bar{H}_i$, reprezintă energia internă, respectiv entalpia parțial molară a componentului i . În schimb $(\partial U / \partial n_i)_{S,V} = (\partial H / \partial n_i)_{S,p} = \mu_i$ reprezintă potențialul chimic (potențialul termodinamic molar) deoarece chiar U și H , în condițiile respective, joacă rolul unor potențiale termodinamice).

8.1 Ecuațiile lui Gibbs

Înlocuind (8.12) în (8.3), (8.5), (8.6) și (8.7) se obțin ecuațiile:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (8.13)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (8.14)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (8.15)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (8.16)$$

Acestea sînt ecuațiile lui Gibbs iar ecuația (8.13) reprezintă ecuația fundamentală a lui Gibbs.

Ecuația fundamentală (8.13) este de o importanță covîrșitoare. Pornind de la această ecuație s-a obținut expresia producției de entropie, exprimată prin sume de produse dintre forțele și fluxurile termodinamice (Prigogine).

Cel mai des utilizat în termodinamica chimică este potențialul chimic, μ_i , definit ca energia Gibbs parțial molară, adică

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \bar{G}_i \quad (8.17)$$

În acord cu (8.17), potențialul chimic, μ_i , al unui component i dintr-o soluție reprezintă variația energiei Gibbs raportată la 1 mol de component i dar cînd în soluție se adaugă dn_i moli din acest component.

Deoarece $G_{T,p}$ joacă rolul unui potențial, atunci și μ_i îndeplinește același rol, și anume indică sensul de evoluție. De exemplu, metalele din partea stîngă a H_2 din seria Volta au potențialul chimic mai ridicat decît ionii lor, $\mu_{Me} > \mu_{Me}^{z+}$. Din acest motiv aceste metale, în prezența protonilor, trimit ioni în soluție. Prin acest proces metalele trec de la starea redusă, de potențial mare, la starea oxidată, de potențial mai mic, dar mai stabilă.

În timp ce G este o mărime extensivă, μ_i este o mărime intensivă.

Deoarece, G este o funcție omogenă de gradul I în $n_1, \dots, n_i, \dots, n_c$, conform cu (2.26), avem:

$$G_{T,p} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \cdot n_i = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i = \sum_{i=1}^c n_i \bar{G}_i \quad (8.18)$$

Desigur, dacă sistemul este monocomponent, atunci μ reprezintă energia liberă Gibbs molară a componentului pur. Deci,

$$G_m^0 = \mu^0 = \frac{G}{n} \quad (8.19)$$

de unde

$$G = n \cdot \mu^0 = n G_m^0 \quad (8.20)$$

Se poate ușor stabili o relație între afinitatea chimică, A , și potențialele chimice, μ_i . În condiții de T și p constante, (8.16) devine:

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (8.21)$$

Luînd în considerație expresia avansării elementare dată de (2.70), egalitatea (8.21) ia forma:

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i d\xi \quad (8.22)$$

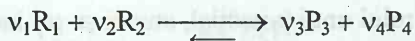
Ținînd seama de (7.93), avem:

$$-A_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i \quad (8.23)$$

Această egalitate este de o mare importanță deoarece permite studiul echilibrului chimic dar și a echilibrului fizic între faze. Într-adevăr, s-a arătat că condiția necesară și suficientă pentru ca un sistem să fie la starea de echilibru termodinamic (chimic) este ca $A_{T,p} = -(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = 0$. Această condiție poate fi exprimată foarte simplu în termeni de potențiale chimice. Deci, la echilibru

$$\sum_{i=1}^c \nu_i \mu_i = 0 \quad (8.24)$$

De exemplu, pentru reacția chimică generală:



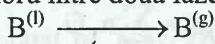
afinitatea este:

$$-A_{eq} = \sum v_i \mu_i = (v_3 \mu_{P_3} + v_4 \mu_{P_4}) - (v_1 \mu_{R_1} + v_2 \mu_{R_2}) = 0 \quad \text{sau}$$

$$(v_3 \mu_{P_3} + v_4 \mu_{P_4}) = (v_1 \mu_{R_1} + v_2 \mu_{R_2})$$

Rezultă că la starea de echilibru chimic, suma produselor dintre coeficienții stoechiometrici și potențialele chimice ale produșilor de reacție este egală cu suma produselor respective pentru reactanți.

Condiția de echilibru între două faze:



este dată, de asemenea, de condiția (8.24):

$$\mu_B^{(g)} - \mu_B^{(l)} = 0$$

sau

$$\mu_B^{(g)} = \mu_B^{(l)} \quad (8.25)$$

Deci, la echilibru potențialele chimice ale aceluiași component în cele două faze sînt egale. Vom reveni la legea fazelor.

Deoarece potențialul chimic al substanței pure coincide cu energia Gibbs molară, condiția (8.25) este echivalentă cu egalitatea energiilor Gibbs molare ale substanței pure în cele două faze, adică:

$$G_{mB}^{(l)} = G_{mB}^{(g)} \quad (8.26)$$

Potențialul chimic, μ_i , variază cu temperatura și presiunea după aceleași legi ca și potențialul termodinamic G . În acord cu (7.93) avem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi} = -S \quad \text{și} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi} = V$$

Întrucît, G este o funcție de stare putem scrie:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right) \quad (8.27)$$

sau

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p} = -\bar{S}_i \quad (8.28)$$

De asemenea, se poate scrie că:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \frac{\partial V}{\partial n_i} \quad (8.29)$$

de unde rezultă

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \bar{V}_i \quad (8.30)$$

În (8.28) și (8.30), $\bar{S}_i$ și $\bar{V}_i$ reprezintă entropia parțial molară, respectiv volumul parțial molar al componentului i .

Pornind de la expresiile potențialului chimic:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p} \quad \text{și} \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,p} \quad (i, j, = 1, 2, \dots, c)$$

și derivînd pe fiecare în raport cu n_j respectiv n_i

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p} ; \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,p}$$

se obține:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p} \quad (i, j, = 1, 2, \dots, c) \quad (8.31)$$

Egalitatea (8.31) se numește *relația de reciprocitate* și arată că variația potențialului chimic al unui component i dintr-o soluție este funcție și de variația numărului de moli al componentului j și invers. Deci, variațiile potențialelor chimice în funcție de compoziție se fac astfel încît, mereu, este respectată egalitatea (8.31).

Este evident că o ecuație asemănătoare cu (7.104), care redă variația energiei libere Gibbs cu temperatura, există și pentru variația potențialului chimic μ_i cu temperatura:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_{p,n_i} = - \frac{\bar{H}_i}{T^2} \quad (8.32)$$

8.1a Ecuațiile lui Gibbs - Duhem

Prin diferențierea ecuației (8.18):

$$G_{T,p} = \sum_{i=1}^c \mu_i n_i$$

se obține:

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (8.33)$$

Comparînd (8.21),

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$$

cu (8.33) rezultă:

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (8.34)$$

Împărțind (8.34) prin $\sum n_i$ se obține:

$$\sum x_i d\mu_i = 0 \quad (8.35)$$

Afît ecuațiile (8.34) cît și (8.35) se numesc *ecuațiile lui Gibbs-Duhem*. Aceste ecuații permit calculul, în condiții de T și p constante, al unuia din incrementii, de exemplu $d\mu_i$, cînd ceilalți sînt cunoscuți. Pentru un amestec binar avem:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (8.36)$$

sau

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (8.37)$$

Ecuația generalizată Gibbs - Duhem este obținută în (9.5.4.2).

Deoarece, de cele mai multe ori, nu se cunoaște nici unul din incrementii $d\mu_i$, ecuațiile (8.36) sau (8.37) se aduc la ecuații de forma (2.48) și (2.49) înfîlnite la mărimile parțial molare.

8.2 Exprimarea potențialului chimic în funcție de compoziția sistemului

În funcție de natura sistemului (gazos, lichid, solid) și de natura interacțiunilor dintre componenții sistemului, se obțin expresii de aceeași structură matematică pentru potențialul chimic dar modul de exprimare a compoziției este altul.

8.2.1 Expresia potențialului chimic în sisteme gazoase perfecte

Pentru început se va considera că sistemul este format dintr-un singur gaz cu o comportare perfectă. În acest caz, la $T = \text{const.}$, (8.30) devine:

$$d\mu = V_m^{\text{id}} dp \quad (8.38)$$

Prin integrare, în membrul stîng între $\mu_{(T,p_0)}^0$ și $\mu_{(T,p)}^0$ iar în membrul drept între $p_0 = 1 \text{ atm}$ și p la temperatura T a sistemului avem:

$$\mu_{(T,p)}^0 = \mu_{(T,p_0)}^0 + \int_{p_0}^p V_m^{\text{id}} dp \quad (8.39)$$

În cazul gazelor perfecte dependența dintre volumul molar, V_m , a componentului respectiv și presiunea p este dată de ecuația de stare (1.27):

$$V_m^{\text{id}} = RT/p$$

Cu (1.27) ecuația (8.39) ia forma:

$$\mu_{(T,p)}^0 = \mu_{(T,p_0)}^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)_{(T,p)} \quad (8.40)$$

În (8.40), $\mu_{(T,p_0)}^0$ reprezintă potențialul chimic al componentului pur la $p_0=1\text{atm}$ și depinde numai de temperatură. Reprezentînd $\mu_{(T,p)}^0$ în funcție de p la $T=\text{const.}$ se obține curba din fig. 8.1.

Întrucît valorile absolute ale lui $\mu_{(T,p)}^0$ și $\mu_{(T,p_0)}^0$ nu se cunosc, se studiază variația diferenței în funcție de presiune (v. fig.8.2),

$$\Delta\mu^0 = \mu_{(T,p)}^0 - \mu_{(T,p_0)}^0 = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (8.41)$$

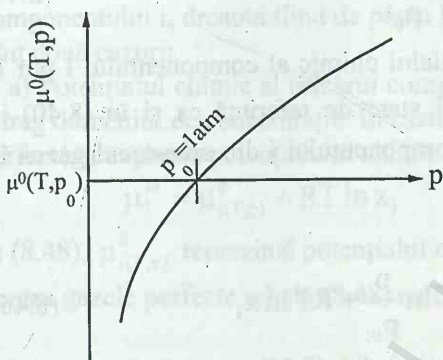


Fig. 8.1

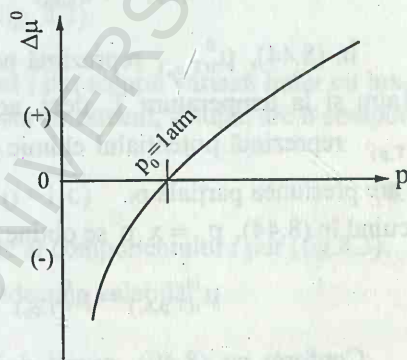


Fig. 8.2

Să observăm că potențialul chimic al unui component gazos crește odată cu creșterea presiunii sistemului gazos. Pentru a mări presiunea sistemului la $T=\text{const.}$, acesta trebuie să primească energie sub formă de lucru de volum din mediul exterior. Pentru ca temperatura să rămână constantă ($T=\text{const.}$), trebuie ca sistemul să cedeze căldură. Deci, odată cu creșterea presiunii entropia unui mol de gaz perfect scade cu $\Delta S_m^0 = -R \ln \frac{p}{p_0}$ iar energia Gibbs molară crește. Creșterea este dată de diferența:

$$\Delta G_m^0 = \Delta\mu^0 = \mu_{(T,p)}^0 - \mu_{(T,p_0)}^0 = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

În continuare, se stabilește expresia potențialului chimic al unui component i dintr-un amestec de gaze perfecte. Pentru gaze perfecte, volumul parțial molar, $\bar{V}_i$, din (8.30) se confundă cu volumul molar al gazului pur, V_m^{id} . Cu aceste observații (8.38) se scrie:

$$d\mu_i = V_{m_i}^{id} dp \quad (8.42)$$

În (8.42) se înlocuiește $V_{m_i}^{id} = RT/p$, obținută din legea lui Amagat, și se integrează în membru stîng între $\mu_{i(T,p_0)}^0$ și $\mu_{i(T,p)}^{id}$ iar în membru drept între $p_0=1\text{atm}$ (presiunea de referință) și presiunea parțială, p_i , a componentului i . Deci,

$$\int_{\mu_{i(T,p_0)}^0}^{\mu_{i(T,p)}^{id}} d\mu_i = RT \int_{p_0}^{p_i} \frac{dp}{p} \quad (8.43)$$

sau

$$\mu_{i(T,p)}^{id} = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (8.44)$$

În (8.44), $\mu_{i(T,p_0)}^0$ reprezintă potențialul chimic al componentului i pur la $p_0=1\text{atm}$ și la temperatura T , deci, aceeași stare de referință ca și în (8.40) iar $\mu_{i(T,p)}^{id}$ reprezintă potențialul chimic al componentului i din amestecul gazos în care are presiunea parțială p_i .

Înlocuind în (8.44), $p_i = x_i p$ se obține:

$$\mu_{i(T,p,x_i)}^{id} = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \frac{p}{p_0} + RT \ln x_i \quad (8.45)$$

Conform cu (8.40), primii doi termeni din (8.45) reprezintă potențialul chimic al componentului i pur la aceeași temperatură și presiune la care se găsește și amestecul de gaze perfecte. Deci,

$$\mu_{i(T,p)}^0 = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (8.46)$$

Cu (8.46), ecuația (8.45) ia forma:

$$\mu_{i(T,p,x_i)}^{id} = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \quad (8.47)$$

Cînd fracția molară, x_i , a componentului i crește, potențialul $\mu_{i(T,p,x_i)}^{id}$ crește spre valoarea potențialului componentului pur, potențialul standard, $\mu_{i(T,p)}^0$, deoarece $RT \ln x_i$ este negativ. Cînd $x_i = 1$, $\mu_{i(T,p,x_i)}^{id} = \mu_{i(T,p)}^0$. Potențialul standard în acest caz depinde de T și p ca și amestecul gazos ideal. (v. Prigogine pg. 78 și 86 și Bejan pg. 193 și 194). Se impun cîteva observații. Dacă compoziția amestecului gazos perfect este exprimată în presiuni parțiale atunci potențialul standard, $\mu_{i(T,p_0)}^0$, depinde numai de T , presiunea fiind cea de referință, $p_0 = 1 \text{ atm}$. Dacă compoziția amestecului gazos este exprimată în fracții molare atunci potențialul standard, $\mu_{i(T,p)}^0$, depinde de T și p . Vom vedea la studiul echilibrului chimic în

sisteme gazoase că numai constanta de echilibru exprimată în funcție de presiunile parțiale este o constanta termodinamică care depinde numai de temperatură. În concluzie, este de preferat să se exprime potențialul chimic al unui component dintr-un amestec gazos în funcție de presiunea parțială, cel puțin în cazul studiului reacțiilor chimice în faza gazoasă (gaze ideale).

8.2.2 Starea de referință

După cum se va dovedi, o ecuație de aceeași structură ca (8.47) este valabilă nu numai pentru amestecuri de gaze perfecte dar și pentru soluții lichide perfecte sau ideale, deci, în general, pentru sisteme ideale.

După Prigogine, un sistem are o comportare ideală dacă potențialul chimic, $\mu_{i(T,p,x_i)}^{\text{id}}$, al componentului i variază liniar cu logaritmul fracției molare, x_i , a componentului i , dreapta fiind de pantă RT (fig. 8.3).

Sînt două cazuri:

a) Potențialul chimic al oricărui component i din soluție variază liniar cu $\ln x_i$ pe întreg domeniul de concentrație. În cazul acesta amestecul, soluția, are o comportare perfectă și expresia potențialului chimic este:

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \quad (i=1, c) \quad (8.48)$$

În (8.48), $\mu_{i(T,p)}^0$ reprezintă potențialul chimic al componentului i pur (fig.8.3).

Pentru gazele perfecte relația (8.48) este întotdeauna valabilă.

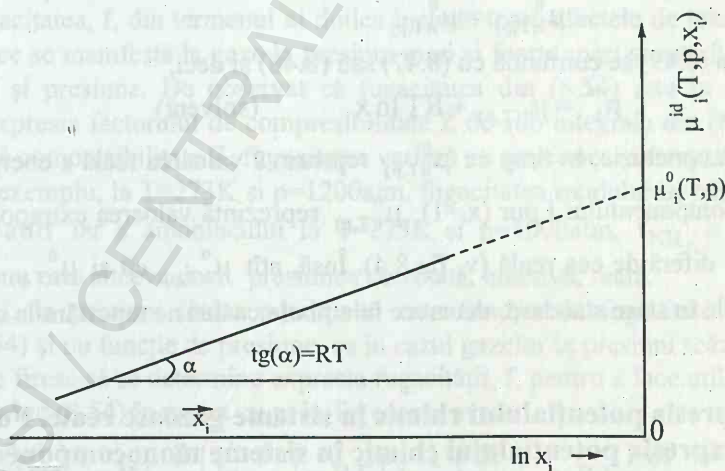


Fig. 8.3

b) Potențialul chimic al solviților variază liniar cu $\ln x_i$ numai în domeniul concentrațiilor mici (soluții foarte diluate). La concentrații mari potențialul chimic nu mai variază liniar cu $\ln x_i$ (fig. 8.4).

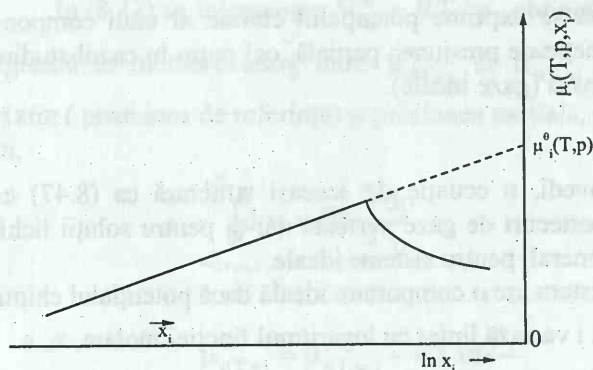


Fig. 8.4

În cazul acesta expresia potențialului chimic păstrează aceeași structură dar în locul lui $\mu_{i(T,p)}^0$ apare $\mu_{i(T,p)}^0$ și deci,

$$\mu_i^{\text{id}} = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \quad (i=2, c) \quad (8.49)$$

În (8.49), $\mu_{i(T,p)}^0$ reprezintă valoarea extrapolată a potențialului chimic al solvitului pur ($x_i=1$) (fig. 8.4)

Pentru solvent ($i=1$), care se găsește într-o concentrație foarte mare întotdeauna :

$$\mu_{1(T,p)}^0 = \mu_{1(T,p)}^0 \quad (8.50)$$

iar ecuația (8.49) se confundă cu (8.47) sau (8.48) și deci,

$$\mu_1^{\text{id}} = \mu_{1(T,p)}^0 + RT \ln x_1 \quad (\text{solvent})$$

În concluzie, în timp ce $\mu_{i(T,p)}^0$ reprezintă valoarea reală a energiei molare Gibbs a componentului i pur ($x_i=1$), $\mu_{i(T,p)}^0$ reprezintă valoarea extrapolată la $x_i=1$ și evident diferă de cea reală (v. fig. 8.4). Însă, atât $\mu_{i(T,p)}^0$ cât și $\mu_{i(T,p)}^0$, reprezintă potențialele în stare standard, deoarece în ambele cazuri ne raportăm la componenți puri.

8.2.3 Expresia potențialului chimic în sisteme gazoase reale. Fugacitatea

8.2.3.1 Expresia potențialului chimic în sisteme monocomponente

La început vom considera că sistemul gazos cu comportare reală este monocomponent. Pentru gaze reale, din (8.30) obținem:

$$d\mu^r = V_m^r dp \quad (8.51)$$

cu

$$V_m^r = ZRT / p \quad (1.98)$$

Introducînd expresia factorului de compresibilitate (1.98)

$$Z = 1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

în (1.98) obținem:

$$V_m^r = RT(1/p + B(T) + C(T)p + \dots) \quad (8.52)$$

Această expresie se introduce în (8.51) și se integrează în membru stîng între $\mu_{(T,p_0)}^0$ și $\mu_{(T,p)}^r$, iar în membru drept între p_0 și p , la $T = \text{const.}$, și obținem:

$$\mu_{(T,p)}^r = \mu_{(T,p_0)}^0 + RT \int_{p_0}^p (1/p + B(T) + C(T)p + \dots) dp \quad (8.53)$$

Deoarece trebuie să se cunoască coeficienții viriali $B(T)$, $C(T)$ pentru diferite temperaturi, ecuația (8.53) nu este folosită în practică.

Luînd în considerație acest neajuns, Lewis (1901) a introdus în termodinamică noțiunea de fugacitate. Deci, pentru gazele reale, Lewis propune ca în ecuația (8.40), ce redă dependența potențialului chimic de presiune, aceasta să fie înlocuită cu fugacitatea, care are aceleași dimensiuni ca și presiunea. Așadar, pentru gazele reale (8.40) devine:

$$\mu_{(T,p)}^r = \mu_{(T,p_0)}^0 + RT \ln \left(\frac{f}{p_0} \right)_{(T,p)} \quad (8.54)$$

În (8.54), $\mu_{(T,p_0)}^0$ reprezintă potențialul chimic al componentului pur tot la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și temperatura T , deci aceeași stare de referință ca și la gazul perfect.

Fugacitatea, f , din termenul al doilea include toate efectele de interacțiuni moleculare ce se manifestă la gaze la presiuni mari și foarte mari și este funcție de temperatură și presiune. De observat că fugacitatea din (8.54) este în corelație directă cu expresia factorului de compresibilitate Z de sub integrala din (8.53). Ca și factorul de compresibilitate Z , fugacitatea variază cu presiunea și temperatura.

De exemplu, la $T = 273 \text{ K}$ și $p = 1200 \text{ atm}$, fugacitatea oxidului de carbon este $f_{\text{CO}} = 2663 \text{ atm}$ iar a amoniacului la $T = 273 \text{ K}$ și $p = 1000 \text{ atm}$, $f_{\text{NH}_3} = 204 \text{ atm}$. Fugacitatea nu este altceva decît presiunea corectată, efectivă, reală.

Deci, la presiuni înalte potențialul este funcție de fugacitate conform ecuației (8.54) și nu funcție de presiune, ca în cazul gazelor la presiuni scăzute.

Este firesc să se determine expresia fugacității, f , pentru a face utilă ecuația (8.54). Derivînd (8.54) în raport cu p , la $T = \text{const.}$, avem:

$$\left(\frac{\partial \mu^r}{\partial p} \right)_T = RT \frac{\partial}{\partial p} \left(\ln \frac{f}{p_0} \right) = RT \frac{p_0}{f} \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial f}{\partial p} \right)_T = RT \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial p}$$

sau

$$\left(\frac{\partial \mu^r}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T \quad (8.55)$$

Dar, conform cu (8.30):

$$\left(\frac{\partial \mu^r}{\partial p} \right)_T = V_m^r \quad (8.56)$$

egalitatea (8.55) ia forma:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V_m^r}{RT} \quad (8.57)$$

sau

$$d \ln f = \frac{V_m^r}{RT} dp \quad (8.58)$$

O ecuație asemănătoare cu (8.58) poate fi scrisă și pentru cazul cînd presiunea este mică:

$$d \ln p = \frac{V_m^{\text{id}}}{RT} dp \quad (8.59)$$

Dacă din (8.58) se scade (8.59), se obține:

$$d \ln \left(\frac{f}{p} \right) = - \frac{1}{RT} (V_m^{\text{id}} - V_m^r) dp \quad (8.60)$$

Cu notația

$$V_m^{\text{id}} - V_m^r = \alpha \quad (8.61)$$

unde α se numește volum corectat, ecuația (8.60) devine:

$$d \ln \left(\frac{f}{p} \right) = - \frac{\alpha}{RT} dp \quad (8.62)$$

Integrînd (8.62) între $f/p = 1$ (cînd $p \rightarrow 0$) și f/p avem:

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp \quad (8.63)$$

Pentru a integra trebuie să se cunoască dependența $\alpha = \alpha(p)$, cu alte cuvinte dependența dintre volumul molar al gazului real V_m^r și presiune. Această dependență este redată de ecuația lui van der Waals însă, așa cum s-a mai spus, și în acest caz trebuie să se cunoască coeficienții B, C, ... la diferite presiuni și temperaturi. În concluzie, integrala (8.63) poate fi rezolvată numai pe cale grafică.

În acest scop se reprezintă α în funcție de presiune, pentru o anumită temperatură considerată. În fig. 8.5a sînt date diferite aluri ale curbei $\alpha(p)_T = f(p)$, la diferite temperaturi. Valoarea integralei este dată tocmai de aria cuprinsă sub curbă între limitele $p=0$ și p (fig. 8.5b).

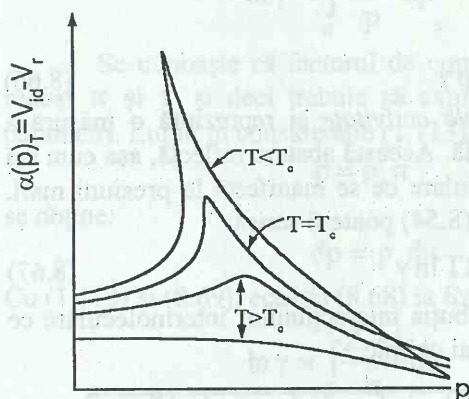


Fig. 8.5a

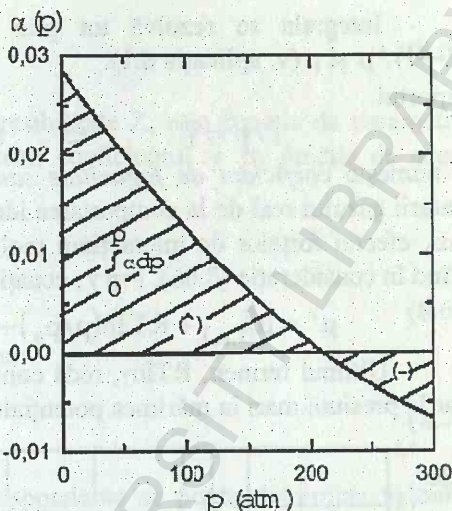


Fig. 8.5b

Tabelul 8.1 Valorile lui α pentru diferite presiuni ale lui CO

p (atm)	f (atm)	α (cm ³ /mol)	p (atm)	f (atm)	α (cm ³ /mol)
1	0,999	1,1	400	408,3	-3,9
25	24,62	12,50	500	547,6	-7,4
50	48,62	10,60	600	714,1	-19,8
100	95,38	6,30	800	1152,0	-17,6
150	141,70	2,00	1100	2183,0	-14,8
300	299,0	-9,00	1200	2663,0	-25,3

O metodă mult mai rapidă pentru calculul fugacității, f , a unui gaz real utilizează diagramele ce redau variația factorului de compresibilitate Z în funcție de presiunea redusă π , la diferite temperaturi reduse τ . În acest scop, vom lua în considerație expresia volumului corectat, α dată de (8.61):

$$\alpha = (V_m^{id} - V_m^r) = \left(\frac{RT}{p} - V_m^r \right) = \frac{RT}{p} \left(1 - \frac{V_m^r p}{RT} \right) = \frac{RT}{p} (1 - Z) \quad (8.64)$$

Cu (8.64), expresia (8.63) devine:

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = \int_0^p \frac{Z - 1}{p} dp \quad (8.65)$$

Valorile factorului de compresibilitate Z , la diferite presiuni reduse, $\pi = p/p_c$, pentru diferite temperaturi reduse, $\tau = T/T_c$, pot fi citite din diagramele generalizate $Z = z(\pi)_\tau$ (v. gazele reale).

Integrala se rezolvă tot prin metoda grafică, utilizând coordonatele $(Z-1)/p$ și p (v. aplicația 8.1).

Raportul

$$f/p = \gamma \quad \Leftrightarrow \quad f = p\gamma \quad (8.66)$$

se numește *coeficient de fugacitate sau de activitate* și reprezintă o măsură a abaterii gazului real de la comportarea ideală. Această abatere reflectă, așa cum s-a spus, efectul forțelor de interacțiuni moleculare ce se manifestă la presiuni mari. Luând în considerație (8.66), $f = p\gamma$, ecuația (8.54) poate fi scrisă:

$$\mu^r = \mu_{(T,p_0)}^0 + RT \ln(p/p_0) + RT \ln \gamma \quad (8.67)$$

Ultimul termen, $RT \ln \gamma$, redă contribuția interacțiunilor intermoleculare ce apar la presiuni mari la mărimea potențialului chimic.

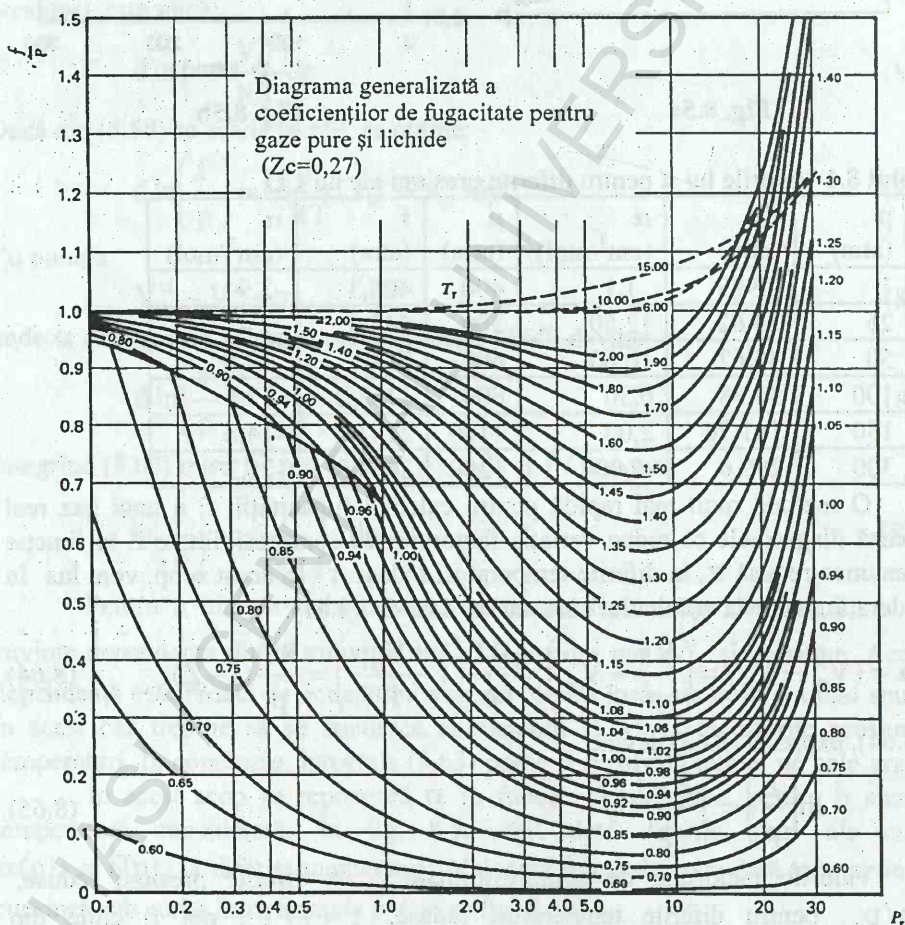


Fig. 8.6

Expresia (8.65), exprimată în funcție de coeficientul de fugacitate, devine:

$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp \quad (8.68)$$

Se cunoaște că factorul de compresibilitate Z , este funcție de parametri reduși π și τ și deci trebuie să exprimăm coeficientul γ în funcție de acești parametri. Luând în considerație (1.113):

$$p = p_c \pi$$

se obține:

$$dp = p_c d\pi \quad (8.69)$$

Cu (1.113) și (8.69), ecuația (8.68) ia forma:

$$\ln \gamma = \int_0^\pi \frac{Z-1}{\pi} d\pi \quad (8.70)$$

Pe baza principiului stărilor corespondente se poate determina valoarea aproximativă a fugacității unui gaz real. În acord cu acest principiu, la aceeași presiune redusă și la aceeași temperatură redusă, gazele reale au proprietăți termodinamice identice, deci și același coeficient de fugacitate (v. capitolul 1). În acest scop s-au trasat diagrame $\gamma = \gamma(\pi)_\tau$ (v. fig. 8.6).

Aplicația 8.1

Să se calculeze fugacitatea bioxidului de carbon, CO_2 , la $T=323\text{K}$ și $p=100\text{atm}$ utilizând diagrama $Z = Z(\pi)_\tau$ pentru care se cunosc parametrii reduși:

$$\pi = p / p_c = 100 / 73 = 1,37 \text{ și } \tau = T / T_c = 323 / 304,2 = 1,06.$$

Rezolvare

Din diagramele de compresibilitate se obține următorul tabel:

Tabelul 8.2

$p(\text{atm})$	10	30	50	70	90	100
$\pi=p/p_c$	0,137	0,410	0,685	0,958	1,232	1,37
Z	0,97	0,87	0,76	0,65	0,49	0,38
$(Z-1)/p$	-0,0030	-0,0040	-0,0048	-0,0050	-0,0056	-0,0062

Se reprezintă $(Z-1)/p$ în funcție de p și se obține curba din fig. 8.7. Cu ajutorul acestei reprezentări se poate calcula fugacitatea, f , din (8.65):

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp$$

Integrala $\int_0^p (Z-1)/p dp$ este egală cu aria cuprinsă sub curba OA100.

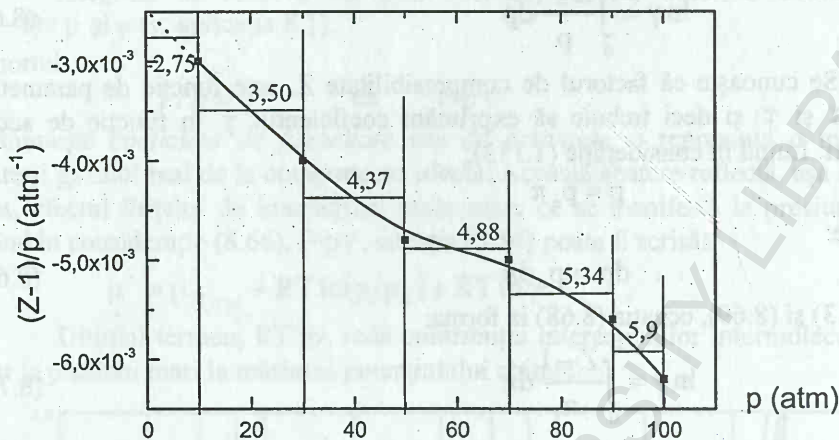


Fig. 8.7

Pentru evaluarea ariei se partajează suprafața în porțiuni mai mici, iar aceasta se transformă în dreptunghiuri astfel ca aria inclusă în dreptunghi (care este deasupra curbei) să fie egală cu cea exclusă (care se găsește sub curbă) (fig. 8.7). Deci,

$$\int_0^p \frac{Z-1}{p} dp = -2,75 \cdot 10^{-3} (10-0) - 3,50 \cdot 10^{-3} (30-10) - 4,37 \cdot 10^{-3} (50-30) - 4,88 (70-50) 10 \cdot 10^{-3} - 5,33 \cdot 10^{-3} (90-70) - 5,9 \cdot 10^{-3} (100-90) = -0,448$$

În final, folosind (8.65), avem :

$$\ln f = \ln 100 - 0,448 = 4,139 \Rightarrow f = 62,50 \text{ atm}$$

Din diagrama generalizată $\gamma = \gamma(\pi)_\tau$ la $\pi = 1,37$ și $\tau = 1,06$ găsim $\gamma = 0,51$ și deci $f = p\gamma = 100 \cdot 0,51 = 51 \text{ atm}$. Așa cum s-a spus, valoarea coeficientului de fugacitate obținut din această diagramă generalizată este aproximativă. Însă, datorită rapidității cu care se determină în practică această metodă, este cel mai des folosită.

Aplicația 8.2

Să se calculeze variația potențialului chimic $\Delta \mu_T^r$ a unui mol de CO_2 care este comprimat între 50 și 100 atm la $T=323\text{K}$ și apoi să se calculeze variația energiei Gibbs dacă se supun comprimării n moli de CO_2 în aceleași condiții.

Rezolvare

Aplicând (8.54) pentru cele două presiuni avem:

$$\mu_{(T, 50 \text{ atm})}^r = \mu_{(T, p_0)}^0 + RT \ln f(50 \text{ atm} / p_0)$$

$$\mu_{(T, 100 \text{ atm})}^r = \mu_{(T, p_0)}^0 + RT \ln f(100 \text{ atm} / p_0)$$

Diferența dintre aceste două ecuații reprezintă exact variația $\Delta \mu_T^r$:

$$\Delta\mu_T^r = RT \ln[f_2 / f_1] = RT \ln[f_{(100\text{atm})} / f_{(50\text{atm})}] \quad (a)$$

Din diagrama generalizată $\gamma = \gamma(\pi)_T$ se citește γ pentru cele două presiuni reduse la aceeași temperatură redusă. Deci, avem:

$$\pi_1 = p_1 / p_c = 50 / 73 = 0,685; \pi_2 = p_2 / p_c = 100 / 73 = 1,37 \text{ și}$$

$$\tau = T / T_c = 323 / 304,2 = 1,06.$$

Din diagrama $\gamma = \gamma(\pi)_T$, pentru $\pi_1 = 0,685$ și $\tau = 1,06$ se citește, $\gamma_{(50\text{atm})} = 0,75$ iar pentru $\pi_2 = 1,37$ și $\tau = 1,06$, $\gamma_{(100\text{atm})} = 0,51$. Conform ecuației $f = \gamma p$, se obține

$$f_{(50\text{atm})} = 0,75 \cdot 50 = 37,5$$

și

$$f_{(100\text{atm})} = 0,51 \cdot 100 = 51 \text{atm.}$$

Introducând aceste valori în (a) avem:

$$\Delta\mu_T^r = 8,314 \cdot 323 \cdot \ln 1,36 = 825,726 \text{J / mol}$$

Pentru n moli, variația energiei Gibbs, ținând cont și de (a), este:

$$\Delta G_T^r = n \Delta\mu_T^r = nRT \ln[f_2 / f_1] \quad (b)$$

În cazul gazelor perfecte în locul fugacităților din (b) avem presiunile (v.7.32).

8.2.3.2 Expresia potențialului chimic în amestec de gaze reale

În continuare, vom considera un amestec de gaze cu comportare reală, așa cum se întâlnește în practică la sinteza amoniacului, ureei etc.

S-a găsit că potențialul chimic al unui component i , dintr-un amestec de gaze perfecte, este dat de (8.44)

$$\mu_{i(T,p)}^{\text{id}} = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln(p_i / p_0)_{(T,p)}$$

Prin analogie, Lewis arată că și în cazul amestecului de gaze reale, expresia potențialului chimic al unui component i are aceeași structură ca și (8.44), dar se substituie presiunea parțială p_i a componentului i cu fugacitatea f_i . Deci, pentru un amestec de gaze reale, (8.44) ia forma:

$$\mu_{i(T,p)}^r = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln(f_i / p_0)_{(T,p)} \quad (8.71)$$

în care $\mu_{i(T,p_0)}^0$, ca și în cazul gazelor perfecte, reprezintă potențialul componentului i pur la $p_0 = 1 \text{atm}$ și temperatura T la care se găsește amestecul (aceeași stare de referință ca și la gaze perfecte). Trebuie să găsim expresia lui f_i . Scăzând (8.44) din (8.71) se obține:

$$\mu_i^r - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln(f_i / p_i) = RT \ln(f_i / p x_i)_{(T,p)} \quad (8.72)$$

Diferențiind (8.72):

$$\left(\frac{\partial \mu_i^r}{\partial p} \right)_T dp - \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}}{\partial p} \right)_T dp = RT d \ln \left(\frac{f_i}{p x_i} \right)_T$$

și luînd în considerație că

$$\left(\frac{\partial \mu_i^r}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_i^r \text{ și } \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{id}}}{\partial p}\right)_T = V_{m_i}^{\text{id}} = \frac{RT}{p} \quad (8.73)$$

ecuația (8.72) devine:

$$\left(\bar{V}_i^r - \frac{RT}{p}\right) dp = RT d \ln \left(\frac{f_i}{px_i}\right)_T \quad (8.74)$$

sau

$$\frac{RT}{p} \left(\frac{\bar{V}_i^r p}{RT} - 1\right) dp = RT d \ln \left(\frac{f_i}{px_i}\right)_T \quad (8.75)$$

În cazul amestecului de gaze reale, factorul de compresibilitate al componentului i este:

$$Z_i = \bar{V}_i^r p / RT \quad (8.76)$$

Riguros vorbind, acesta are o valoare diferită de cea a gazului pur, Z_i^0 .

Împărțind (8.75) prin RT și luînd în considerație (8.76), rezultă:

$$d \ln \left(\frac{f_i}{px_i}\right)_T = \frac{Z_i - 1}{p} dp \quad (8.77)$$

Integrînd membru stîng între $f_i / px_i = 1$ (cînd $p \rightarrow 0$) și f_i / px_i iar membru drept între 0 și p , se obține:

$$\ln f_i = \ln px_i + \int_0^p \frac{Z_i - 1}{p} dp \quad (8.78)$$

sau

$$\ln f_i = \ln p + \ln x_i + \int_0^p \frac{Z_i - 1}{p} dp \quad (8.79)$$

Însă, în baza ecuației (8.65), pentru componentul pur avem:

$$\ln f_i^0 = \ln p + \int_0^p \frac{Z_i^0 - 1}{p} dp \quad (8.80)$$

Scăzînd din (8.79) ecuația (8.80) rezultă:

$$\ln \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) = \ln x_i + \int_0^p \frac{Z_i - Z_i^0}{p} dp \quad (8.81)$$

Introducînd

$$Z_i = \frac{\bar{V}_i^r p}{RT} \text{ și } Z_i^0 = \frac{V_{m_i}^r p}{RT}$$

în ecuația (8.81) și regroupînd avem:

$$\ln\left(\frac{f_i}{f_i^0 x_i}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{V}_i^r - V_{mi}^r) dp \quad (8.82)$$

și încă

$$\left(\frac{f_i}{f_i^0 x_i}\right) = \exp\left[\frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{V}_i^r - V_{mi}^r) dp\right] \quad (8.83)$$

Ecuția (8.83) permite calculul fugacității f_i a componentului i dintr-un amestec de gaze reale dacă se cunosc volumul parțial molar $\bar{V}_i^r$ al componentului i din amestec și volumul molar, V_{mi}^{0r} , a componentului pur în aceleași condiții de temperatură și presiune sau, cu alte cuvinte, dacă se cunosc Z_i și Z_i^0 . Diagramele generalizate, factor de compresibilitate funcție de presiunea redusă, la diferite temperaturi reduse, sînt trasate pentru gaze pure. Pentru amestecuri de gaze în foarte puține cazuri se cunoaște $\bar{V}_i^r$. Însă, Lewis presupune că $\bar{V}_i^r \cong V_{mi}^{0r}$ și deci $Z_i \cong Z_i^0$. În acest caz din (8.83) rezultă:

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (8.84)$$

Conform cu (8.84), se poate calcula fugacitatea unui component i dintr-un amestec de gaze reale, cunoscînd fracția molară și fugacitatea componentului i pur la aceeași temperatură și presiune la care se găsește și amestecul respectiv.

Pentru un sistem monocomponent ce se află la presiune mare avem $\gamma = f/p$. Dacă ne referim la un amestec de gaze reale, atunci coeficientul de fugacitate (activitate), γ_i , al componentului i este dat de raportul

$$\gamma_i = f_i / p_i \Leftrightarrow f_i = \gamma_i p_i \quad (8.85)$$

Egalînd (8.84) cu (8.85) se obține:

$$f_i^0 = \gamma_i p \quad (8.86)$$

Cum γ_i se citește din diagramele generalizate $\gamma_i = f(\pi)_\tau$, conform cu (8.86) se determină f_i^0 și apoi din (8.84) fugacitatea f_i dacă se cunoaște fracția molară.

Coeficientul de fugacitate și, evident, fugacitatea depind nu numai de presiune dar și de temperatură. Pentru a găsi această dependență vom retranscrie (8.71), luînd în considerație (8.85), astfel:

$$\mu_{i(T,p)}^r = \mu_{i(T)}^0 + RT \ln(p_i / p_0) + RT \ln \gamma_i \quad (8.87)$$

Conform cu (8.44), expresia (8.87) devine:

$$\mu_{i(T,p)}^r = \mu_{i(T,p)}^{id} + RT \ln \gamma_i \quad (8.88)$$

Împărțind (8.88) prin T și derivînd în raport cu temperatura se obține:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^r}{T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{id}}{T} \right)_p + R \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (8.89)$$

În acord cu (8.32), egalitatea (8.89) ia forma:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p = - \frac{(\bar{H}_i^r - \bar{H}_i^{id})}{RT^2} \quad (8.90)$$

8.2.4 Expresia potențialului chimic în cazul fazelor condensate

8.2.4.1 Soluții lichide. Activitatea

În cele ce urmează ne vom referi cu precădere la soluții lichide de neelectroliți: lichid-solid (L-S), lichid-lichid (L-L) și lichid-gaz (L-G), deci când solventul este lichid (termodinamica soluțiilor de electroliți este tratată în 9.10).

Soluțiile (L-L) se mai numesc și *soluții simple*, în timp ce soluțiile (L-S) și (L-G) se numesc *soluții complexe* (nonsimple, Sandler). Noi le vom studia pe fiecare separat. În cazul soluțiilor lichide, pentru a exprima corect potențialul chimic al componentilor soluției trebuie să se cunoască natura interacțiunilor intermoleculare, deci comportarea termodinamică a soluțiilor.

Din punct de vedere termodinamic soluțiile se clasifică în:

soluții ideale și soluții reale. Soluțiile ideale sînt *perfecte și ideale* (Prigogine).

a) Soluții perfecte

Dacă potențialul chimic al oricărui component i variază liniar cu $\ln x_i$ pe întreg domeniul de concentrație, atunci soluția are o comportare perfectă și întotdeauna avem:

$$\mu_{i(T,p)}^0 = \mu_{i(T,p)}^0 \quad (\text{pentru toți } i) \quad (\text{v. fig.8.3}) \quad (8.91)$$

Deci, pentru soluții perfecte este valabilă ecuația (8.48):

$$\mu_i^{id} = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \quad (i = \overline{1, c})$$

Experimental s-a constatat că, într-adevăr, există astfel de soluții. De exemplu, soluția de clorbenzen și brombenzen, pentru orice concentrație, are o comportare perfectă. În general, soluțiile formate din compuși cu structuri moleculare foarte asemănătoare au o comportare perfectă. În paragraful următor al acestui capitol vom reveni cu alte mărimi ce caracterizează soluțiile perfecte.

b) Soluții ideale

Dacă potențialul chimic al soluțiilor variază liniar cu $\ln x_i$ numai în domeniul concentrațiilor mici, atunci soluția are un comportament ideal în acest domeniu (v.fig.8.4). Potențialul chimic pentru soluți, în acord cu (8.49), este:

$$\mu_i^{id} = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \quad (i = \overline{2, c}) \quad (8.92)$$

Pentru solvent, care se găsește în cantitate foarte mare, conform cu (8.50) $\mu_{1(T,p)}^0 = \mu_{1(T,p)}^0$ și expresia potențialului chimic al solventului are forma:

$$\mu_1^{id} = \mu_{1(T,p)}^0 + RT \ln x_1 \quad (8.93)$$

c) Soluții reale

Datorită interacțiunilor intermoleculare puternice ce apar la concentrații mai mari, soluțiile prezintă abateri de la comportarea ideală și, deci, potențialul chimic al oricărui component nu mai poate fi redat printr-o ecuație de forma (8.49) sau (8.92). Ca și în cazul gazelor reale Lewis, pentru a nu schimba structura ecuației de forma (8.49) sau (8.92), introduce în locul fracțiilor molare activitatea a_i a componentului i și deci

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln a_{i(T,p,x_1,\dots,x_c)} \quad (8.94)$$

Efectul interacțiunilor este înglobat în activitatea a_i care este o mărime adimensională ca și fracția molară și are expresia:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (8.95)$$

În (8.95), γ_i reprezintă coeficientul de activitate al componentului i .

Cu (8.95), ecuația (8.94) ia forma:

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \gamma_i \quad (8.96)$$

sau

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (8.97)$$

Comparînd (8.97) cu (8.93), rezultă că abaterea de la comportarea ideală a soluției este reflectată de termenul $RT \ln \gamma_i$ și deci (8.97) devine:

$$\mu_i^r = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i \quad (8.98)$$

În cazul soluțiilor lichide, alegerea stării de referință este mai dificilă. Luînd în considerație comportarea reală a soluțiilor, în funcție de natura și de compoziția acestora, s-au impus două sisteme de referință: 1) nesimetric și 2) simetric.

1) Sistemul de referință nesimetric (Henry)

Orice soluție de tipul L-S, L-G sau L-L poate fi diluată oricît. În acest caz se poate alege ca stare de referință starea ce corespunde la o soluție de diluție infinită, cînd:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad (\text{pentru toți } i) \quad (8.99)$$

$$x_1 \rightarrow 1 \quad (\text{pentru solvent}) \quad (8.100)$$

iar pentru solviți,

$$x_i \rightarrow 0 \quad (i = \overline{2,c}) \quad (8.101)$$

Pentru solvent starea de referință este chiar potențialul solventului pur și deci

$$\mu_{1(T,p)}^0 = \mu_{1(T,p)}^0 \quad (8.102)$$

de unde

$$\mu_1^r = \mu_{1(T,p)}^0 + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 \quad (8.103)$$

Cum $\gamma_1 \rightarrow 1$, pentru solvent, $\mu_1^r = \mu_1^{id}$

Pentru solviți:

$$\mu_{i(T,p)}^0 \neq \mu_{i(T,p)(i=2,\dots,c)}^0 \quad (8.104)$$

și

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (8.105)$$

Deci, pentru solviți ca stare de referință se ia potențialul $\mu_{i(T,p)}^0$ obținut prin extrapolarea lui μ_i la $x_i = 1$ ca și în cazul soluțiilor diluate ideale (v.fig.8.4)

2) Sistemul de referință simetric (Raoult)

În cazul soluțiilor L-L, când oricare dintre componenții soluției poate juca rolul de solvent, ca stare de referință se ia potențialul chimic al componentului i în stare pură, adică

$$\mu_{i(T,p)}^0 = \mu_{i(T,p)}^0; (i = \overline{1, c}) \quad (8.106)$$

și deci,

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \gamma_i; (i = \overline{1, c}) \quad (8.107)$$

Valorile activității și ale coeficientului de activitate ale unui component i , chiar pentru aceeași soluție, depind de starea de referință aleasă (v. soluții reale).

d) Exprimarea potențialului chimic în funcție de concentrația molară, c , și molalitate, m

În cazul soluțiilor diluate, activitățile din expresia potențialului chimic (8.94) se pot exprima nu numai în funcție de fracția molară dar și în funcție de concentrația molară c_i sau concentrația molală, m_i . Concentrația molară a substanței dizolvate este:

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{\sum n_i \bar{V}_i} = \frac{n_i}{n_1 \bar{V}_1 + \sum_{i=2}^c n_i \bar{V}_i}$$

sau

$$c_i = \frac{x_i}{x_1 \bar{V}_1 + \sum_{i=2}^c x_i \bar{V}_i} \quad (8.108)$$

Pentru soluții foarte diluate, $x_1 \rightarrow 1$ și $\bar{V}_1 = V_{m1}^0$, în timp ce pentru solviți fracțiile molare sînt extrem de mici. Din acest motiv din (8.108) obținem:

$$c_i \cong \frac{x_i}{V_{m1}^0} \Leftrightarrow x_i \cong c_i V_{m1}^0 \left[\frac{\text{mol}}{L} \cdot \frac{L}{\text{mol}} \right] (i = \overline{2, c}) \quad (8.109)$$

Înlocuind x_i din (8.109) în (8.96) avem:

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln c_i V_{m1}^0 \gamma_i (i = \overline{2, c}) \quad (8.110)$$

sau

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln \frac{V_{m1}^0}{V_m^0} + RT \ln \frac{c_i}{c_0} \gamma_i (i = \overline{2, c}) \quad (8.111)$$

În (8.111), $V_m^0 = L / \text{mol}$ și $c_0 = 1 \text{ mol/L}$. Acestea s-au introdus cu scopul adimensionalizării logaritmului. Cu notația:

$$\mu_{i(T,p)}^c = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln \frac{V_{m1}^0}{V_m^0} (i = \overline{2, c}) \quad (8.112)$$

ecuația (8.111) ia forma:

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^c + RT \ln \frac{c_i}{c_0} \gamma_i (i = \overline{2, c}) \quad (8.113)$$

unde $\mu_{i(T,p)}^c$ reprezintă potențialul chimic al solvitului când $c_i = c_0 = 1$.

Și în acest caz starea de referință se consideră starea unei soluții de diluție infinită, când:

$$\begin{aligned} \gamma_i &\rightarrow 1 \quad (i = \overline{1, c}) \\ c_i &\rightarrow 0 \quad (i = \overline{2, c}) \end{aligned} \quad (8.114)$$

În continuare, vom exprima activitatea din expresia potențialului chimic în funcție de molalitate (moli / 1000g solvent). Pentru soluții diluate avem:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{m_1}$$

Relația dintre molalitatea soluției m_2 și numărul de moli n_2 al solvitului este:

$n_2 = m_2 (m_1 / \text{kg})$. Cu aceasta, fracția molară x_2 are expresia:

$$x_2 = m_2 \frac{M_1}{\text{kg}} \quad \text{sau, în general, } x_i = m_i \frac{M_1}{\text{kg}} \quad (8.115)$$

Introducând (8.115) în (8.96) rezultă:

$$\mu_2^r = \mu_{2(T,p)}^0 + RT \ln m_2 \frac{M_1}{\text{kg}} \gamma_2 \quad (8.116)$$

sau

$$\mu_2^r = \mu_{2(T,p)}^0 + RT \ln \frac{M_1 \cdot 1 \text{ mol}}{\text{kg}} + RT \ln \frac{m_2}{m_0} \gamma_2 \quad (8.117)$$

Notăm:

$$\mu_{2(T,p)}^m = \mu_{2(T,p)}^0 + RT \ln \frac{M_1 \cdot 1 \text{ mol}}{\text{kg}} \quad (8.118)$$

Cu această notație, (8.117) devine:

$$\mu_2^r = \mu_{2(T,p)}^m + RT \ln \frac{m_2}{m_0} \gamma_2 \quad (8.119)$$

În expresiile de mai sus, $m_0 = 1 \text{ mol/kg}$ astfel ca logaritmul să fie adimensional.

Pentru soluții diluate, când $\gamma_2 \rightarrow 1$, expresia (8.119) se reduce la:

$$\mu_2^r = \mu_{2(T,p)}^m + RT \ln \frac{m_2}{m_0} \quad (8.119)'$$

Atât în (8.119) cât și (8.119)', $\mu_{2(T,p)}^m$ reprezintă potențialul chimic al solvitului când molalitatea sa, $m_2 = m_0 = 1 \text{ mol/kg}$ solvent.

8.3 Funcții termodinamice de amestecare și de exces

8.3.1 Funcții termodinamice de amestecare

Să revenim la expresia generală a potențialului chimic al componentului i dintr-un sistem, cu comportare ideală, dată de (8.49):

$$\mu_{i(T,p,x_i)}^{\text{id}} = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i$$

Așa cum s-a spus, $\mu_{i(T,p)}^0$ reprezintă potențialul chimic standard al componentului i pur, ce nu depinde de compoziția sistemului ci numai de T și p.

Termenul al doilea, dat de produsul $RT \ln x_i$, depinde de compoziția sistemului și reprezintă contribuția pe care o aduce concentrația componentului i din amestec la mărimea potențialului chimic. Din acest motiv acest termen se numește potențial chimic de amestecare și se notează:

$$\mu_i^{\text{amid}} = RT \ln x_{i(T,p,x_i)} \quad (8.120)$$

Cu această notație, (8.49) poate fi scrisă:

$$\mu_{i(T,p,x_i)}^{\text{id}} = \mu_{i(T,p)}^0 + \mu_i^{\text{amid}} \quad (8.121)$$

sau

$$\mu_i^{\text{amid}} = \mu_{i(T,p,x_i)}^{\text{id}} - \mu_{i(T,p)}^0 \quad (8.122)$$

Orice mărime intensivă, y, poate fi scrisă conform cu (8.121) astfel:

$$y_i = y_i^0 + y_i^{\text{am}} \quad (8.121)'$$

sau, în acord cu (8.122):

$$y_i^{\text{am}} = y_i - y_i^0 \quad (8.122)'$$

Aici, y_i^{am} este scris la general; se poate referi la o soluție ideală sau reală.

De asemenea, orice mărime extensivă Y, ce caracterizează o soluție omogenă, poate fi redată prin suma a doi termeni:

$$Y_{\text{(soluție)}} = Y_{(T,p)}^0 + Y_{(T,p,x)}^{\text{am}} \quad (8.123)$$

sau

$$Y_{(T,p,x_i)}^{\text{am}} = Y_{\text{(soluție)}} - Y_{(T,p)}^0 \quad (8.124)$$

Termenul $Y_{(T,p)}^0$ din (8.123) reprezintă funcția termodinamică standard ce nu depinde de compoziție, de exemplu energia Gibbs standard, $G^0 = \sum n_i \mu_i^0$, entalpia standard, $H^0 = \sum n_i H_{mi}^0$ etc. Al doilea termen din (8.123) redă efectul amestecării componentelor. Aceasta este rațiunea pentru care Y^{am} se numește funcție termodinamică de amestecare, ca de exemplu: entalpie de amestecare, entropie de amestecare, energie Gibbs de amestecare etc.

După comportarea soluției, dată de natura interacțiunilor, se disting: funcții termodinamice de amestecare la soluții perfecte și ideale și la soluții reale.

8.3.1.1 Funcții termodinamice de amestecare la soluții perfecte și ideale

Deoarece oricare dintre funcțiile termodinamice sînt exprimate prin intermediul potențialelor chimice, vom obține expresia acestor funcții luînd în considerație chiar expresia potențialului chimic de amestecare a componentelor.

a) Energia liberă Gibbs de amestecare la soluții perfecte

În acord cu (8.18) și (8.120) avem:

$$G^{\text{amid}} = \sum_i n_i \mu_i^{\text{amid}} = RT \sum_i n_i \ln x_i = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + \dots) \quad (8.125)$$

sau, pentru un mol soluție:

$$G_m^{\text{amid}} = \frac{G^{\text{amid}}}{\sum n_i} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (8.126)$$

Întrucît $x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i < 0$ și $G_m^{\text{amid}} < 0$. Rezultă că formarea soluțiilor perfecte sau ideale se realizează cu scăderea energiei Gibbs. La echilibru, $G^{\text{amid}} = \text{minim}$.

Desigur, expresia (8.125) poate fi obținută și dacă se ia în considerație (8.124). Deoarece ne referim la soluții perfecte, $\mu_{i(T,p)}^0 = \mu_{i(T,p)}^0$ și (8.124) devine:

$$G^{\text{amid}} = G_{\text{(soluție)}} - G_{\text{(componenti puri)}}^0 \quad (8.127)$$

sau

$$G^{\text{amid}} = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_{i(T,p)}^0 = \sum_i n_i (\mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i) - \sum_i n_i \mu_{i(T,p)}^0$$

După reduceri regăsim (8.125):

b) Entropia de amestecare la soluții perfecte

Luînd în considerație $(\partial G / \partial T) = -S$ (v.7.93), rezultă că expresia entropiei de amestecare, S^{amid} , se obține prin derivarea ecuației (8.125) în raport cu T . Deci

$$\left(\frac{\partial G^{\text{amid}}}{\partial T} \right)_p = -S^{\text{amid}} = \frac{\partial}{\partial T} (RT \sum n_i \ln x_i) = R \sum n_i \ln x_i \quad (8.128)$$

sau

$$S^{\text{amid}} = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (8.129)$$

Pentru un mol soluție, (8.129) devine:

$$S_m^{\text{amid}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (8.130)$$

Întrucît $\ln x_i < 0$, în acord cu (8.130) procesul de amestecare se realizează cu creșterea entropiei sistemului. Ambele funcții, $G^{\text{amid}} < 0$, și $S^{\text{amid}} > 0$, indică o evoluție spontană a sistemului către starea de echilibru unde amestecarea este desăvîrșită.

c) Volumul de amestecare la soluții perfecte

Expresia volumului de amestecare se obține prin derivarea expresiei energiei Gibbs de amestecare, G^{amid} în raport cu p deoarece $(\partial G / \partial p)_T = V$ (v.7.93):

$$\left(\frac{\partial G^{\text{amid}}}{\partial p} \right)_T = V^{\text{amid}} = \frac{d}{dp} (RT \sum n_i \ln x_i)$$

Întrucît variabilele din paranteză nu depind de p rezultă că:

$$V^{\text{amid}} = 0 \quad (8.131)$$

Deci, la realizarea soluțiilor perfecte nu are loc o variație de volum.

În acord cu (8.123) și (8.131) avem:

$$V_{(\text{soluție})}^{\text{id}} = V_{(T,p)}^0 + V^{\text{amid}} = V_{(T,p)}^0 \quad (8.132)$$

sau

$$V_{(\text{soluție})}^{\text{id}} = \sum n_i V_{mi}^0 = \sum n_i \bar{V}_i \quad (8.133)$$

În (8.133), V_{mi}^0 reprezintă volumul molar al componentului i pur care, așa cum se observă, în cazul soluțiilor perfecte sau ideale este egal cu volumul parțial molar, $\bar{V}_i$, al aceluiași component i din soluție. Diferența

$$\bar{V}_i - V_{mi}^0 = V_{mi}^{am} \quad (8.134)$$

reprezintă contribuția pe care o aduc interacțiunile intermoleculare la variația volumului unui mol de component i în procesul de amestecare. În cazul soluțiilor perfecte sau ideale această contribuție este zero și deci $V_{mi}^{am} = V_{mi}^{amid} = 0$.

Din (8.134) scrisă astfel:

$$\bar{V}_i = V_{mi}^0 + V_{mi}^{am} \quad (8.134)'$$

rezultă mai bine semnificația fizică a volumului parțial molar.

Pentru soluțiile reale, $V_{mi}^{am} = V_{mi}^{amr} \neq 0$ și poate fi pozitiv sau negativ.

De menționat că expresia lui V_{mi}^{amid} se obține prin derivarea potențialului de amestecare μ_i^{amid} din (8.120), în raport cu p :

$$V_{mi}^{amid} = \frac{\partial \mu_i^{amid}}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} (RT \ln x_i) = 0$$

De unde,

$$V^{amid} = \sum n_i V_{mi}^{amid} = 0 \quad (\text{s-a regăsit (8.131)})$$

Conform cu (8.134), pentru orice mărime intensivă y_i , putem scrie:

$$\bar{y}_i - y_{mi}^0 = y_{mi}^{am} \quad (8.135)$$

În acord cu (8.135), pentru orice mărime intensivă diferența dintre valoarea mărimii parțial molară a unui component i și valoarea molară a componentului i pur reprezintă mărimea de amestecare sau funcția de amestecare, cu care contribuie componentul i la mărimea intensivă datorită interacțiunilor intermoleculare.

d) Entalpia de amestecare la soluții perfecte

În egalitatea,

$$H^{amid} = G^{amid} + TS^{amid} \quad (8.136)$$

se înlocuiesc expresiile (8.125) și (8.129) obținând:

$$H^{amid} = RT \sum_i n_i \ln x_i - RT \sum_i n_i \ln x_i = 0 \quad (8.137)$$

e) Energia internă de amestecare la soluții perfecte

În ecuația energiei interne, $U = H - pV$, se înlocuiesc (8.136) și (8.131)

la $p = \text{const.}$ și avem:

$$U^{amid} = H^{amid} - pV^{amid} = 0 \quad (8.138)$$

Deoarece volumul de amestecare, entalpia de amestecare și energia internă de amestecare în cazul soluțiilor perfecte sau ideale sînt nule, rezultă că în astfel de soluții energia de interacțiune dintre moleculele diferite este egală cu media aritmetică a energiilor de interacțiune dintre molecule pentru lichide pure, adică:

$$E_{A,B} = (E_{A,A} + E_{B,B})/2 \quad (8.139)$$

Moleculele ce formează soluțiile respective au structuri asemănătoare.

Aplicația 8.3

Un recipient de $V=51$ este despărțit în două compartimente egale. Într-un compartiment se afla N_2 la $p=1\text{atm}$ și $T=298\text{K}$ iar în celălalt H_2 în condiții identice. Dacă ambele gaze se comportă ideal să se calculeze G^{amid} și S^{amid} . (Atkins)

Rezolvare

Se aplică (8.125): $G^{\text{amid}} = \sum_i n_i \mu_i^{\text{amid}} = RT(n_{N_2} \ln x_{N_2} + n_{H_2} \ln x_{H_2})$ (a)

respectiv (8.128): $S^{\text{amid}} = -R(n_{N_2} \ln x_{N_2} + n_{H_2} \ln x_{H_2})$ (b)

Din $pV_i = n_i RT$ se calculează: $n_{N_2} = n_{H_2} = 0,1023$ moli.

Înlocuind în ecuațiile (a) și (b) datele problemei avem respectiv:

$$G^{\text{amid}} = -351,36\text{J} \text{ și } S^{\text{amid}} = 1,18\text{J/K}$$

Pentru S^{amid} se obține același rezultat dacă se aplică ecuația lui Boltzmann care redă entropia configurațională (v. aplicația 6.7).

Aplicația 8.4

Se amestecă 1540 g CCl_4 cu 390 g C_6H_6 la $T=298\text{K}$. Dacă soluția obținută are o comportare perfectă să se calculeze G^{amid} , S^{amid} și H^{amid} .

Rezolvare

Se aplică ecuațiile (8.125), (8.128) și (8.136). În acest scop se calculează:

$$n_{\text{CCl}_4} = (1540/154) = 10; \quad n_{\text{C}_6\text{H}_6} = 5; \quad x_{\text{CCl}_4} = (10/15) = 0.6666 \text{ și } x_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,3333$$

$$G^{\text{amid}} = -23,658\text{kJ}; \quad S^{\text{amid}} = 79,39\text{J/K} \text{ și } H^{\text{amid}} = 0$$

Aplicația 8.5

În ce raport, exprimat în fracții molare, trebuie să se amestece hexanul (1) și heptanul (2) pentru ca entropia de amestecare să aibă valoarea maximă dacă soluția obținută are o comportare perfectă.

Rezolvare

Luăm în considerație (8.130):

$$S_m^{\text{amid}} = -R \sum x_i \ln x_i = -R(x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1))$$

Condiția de maxim este:

$$(\partial S_m^{\text{amid}} / \partial x_1) = -R(\ln x_1 - \ln(1-x_1)) = -R \ln[x_1 / (1-x_1)] = 0$$

De unde $x_1 / (1-x_1) = 1 \Rightarrow x_1 = 0,5$ și $x_2 = 0,5$. S-a obținut același rezultat ca în cazul utilizării ecuației lui Boltzmann care exprimă entropia configurațională. Aceasta este aceeași cu entropia de amestecare (v. aplicația 6.7)

8.3.1.2 Funcții de amestecare la soluții reale

Pentru a găsi expresiile funcțiilor de amestecare în cazul soluțiilor reale se ia în considerație, de asemenea, expresia potențialului chimic al componentului i dintr-o soluție reală, (8.94) sau (8.96):

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^\theta + RT \ln a_i = \mu_{i(T,p)}^\theta + RT \ln x_i \gamma_i$$

În acest caz, primul termen $\mu_{i(T,p)}^\theta$ reprezintă potențialul chimic standard al componentului i pur, ce depinde numai de T și p . Termenul $RT \ln a_i$ depinde atât de T și p , cit și de compoziția sistemului și de natura interacțiunilor. Diferența:

$$\mu_i^{\text{amr}} = \mu_i^r - \mu_{i(T,p)}^\theta = RT \ln a_i = RT \ln x_i \gamma_i \quad (8.140)$$

reprezintă potențialul de amestecare în cazul soluțiilor reale.

a) Energia Gibbs de amestecare la soluții reale

Deoarece $G = \sum_i n_i \mu_i$ rezultă:

$$G^{\text{amr}} = \sum_i n_i \mu_i^{\text{amr}} \quad (8.141)$$

Luând în considerație (8.140), expresia energiei Gibbs de amestecare devine:

$$G^{\text{amr}} = RT \sum_i n_i \ln x_i \gamma_i = RT \sum_i n_i \ln x_i + RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (8.142)$$

sau, pentru un mol de soluție reală:

$$G_m^{\text{amr}} = \frac{G^{\text{amr}}}{\sum_i n_i} = RT \sum_i x_i \ln x_i \gamma_i = RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (8.143)$$

Primul termen reprezintă energia Gibbs de amestecare datorită compoziției și corespunde comportării ideale, G_m^{amid} (v.8.126), și este întotdeauna negativ. Al doilea termen reprezintă contribuția interacțiunilor la energia Gibbs de amestecare și este pozitiv sau negativ. Acest termen este responsabil de abaterea soluțiilor de la comportarea ideală. Abaterea este pozitivă sau negativă, după cum $\gamma_i > 0$ sau $\gamma_i < 0$.

b) Entropia de amestecare la soluții reale

Ca și în cazul soluțiilor ideale, expresia entropiei de amestecare S^{amr} se obține prin derivarea energiei Gibbs de amestecare, G^{amr} dată de (8.142) în raport cu T :

$$\left(\frac{\partial G^{\text{amr}}}{\partial T} \right) = - S^{\text{amr}} = R \sum_i n_i \ln x_i + R \sum_i n_i \ln \gamma_i + RT \sum_i n_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$$

sau

$$S^{amr} = -R \left(\sum_i n_i \ln x_i \gamma_i + T \sum_i n_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \quad (8.144)$$

Pentru un mol de soluție, (8.144) ia forma:

$$S_m^{amr} = -R \left(\sum_i x_i \ln x_i \gamma_i + T \sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \quad (8.145)$$

c) Volumul de amestecare pentru soluții reale

Luind în considerație (8.30) și (8.140), volumul molar de amestecare pentru un component i dintr-o soluție reală, ce apare datorită interacțiunilor dintre moleculele, este:

$$V_{mi}^{amr} = \left(\frac{\partial \mu_i^{amr}}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} (RT \ln x_i \gamma_i) = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (8.146)$$

Volumul de amestecare al unei soluții reale are expresia:

$$V^{amr} = \sum_i n_i V_{mi}^{amr} = RT \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (8.147)$$

De unde volumul unui mol de soluție reală este dat de ecuația:

$$V_m^{amr} = \frac{V^{amr}}{\sum_i n_i} = RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (8.148)$$

Am văzut că, în cazul soluțiilor perfecte sau ideale, $V_{mi}^{amid} = 0$. În cazul soluțiilor reale, datorită interacțiunilor intermoleculare, V_{mi}^{amr} este dat de (8.146) care conține coeficientul de activitate a componentului i ce exprimă exact interacțiunea dintre moleculele diferite ce formează soluția.

Evident, expresia lui V^{amr} poate fi obținută direct și din $(\partial G^{amr} / \partial p)_T$.

d) Entalpia de amestecare la soluții reale

Folosind expresiile (8.142) și (8.144) avem:

$$H^{amr} = G^{amr} + TS^{amr} = -RT^2 \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (8.149)$$

sau, pentru un mol soluție:

$$H_m^{amr} = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (8.150)$$

f) Energia internă de amestecare la soluții reale

Luind în considerație (8.149) și (8.147) avem:

$$U^{amr} = H^{amr} - pV^{amr} = -RT \left[T \sum n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p + p \sum n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \right] \quad (8.151)$$

iar pentru un mol de soluție rezultă:

$$U_m^{amr} = -RT \left[T \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p + p \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \right] \quad (8.152)$$

8.3.2 Funcții termodinamice de exces

Utilizînd expresia generală (8.123):

$$Y_{(soluție)} = Y_{(T,p)}^{\theta} + Y_{(T,p,x_i)}^{am}$$

pentru cazul soluțiilor ideale și reale această expresie ia forma:

$$Y_{(soluție)}^{id} = Y_{(T,p)}^{\theta} + Y^{amid} \quad (8.153)$$

$$Y_{(soluție)}^r = Y_{(T,p)}^{\theta} + Y^{amr} \quad (8.154)$$

Scăzînd din (8.154) ecuația (8.153), se obține o altă funcție, numită funcție de exces, Y^{ex} :

$$Y^{ex} = Y_{(soluție)}^r - Y_{(soluție)}^{id} = Y^{amr} - Y^{amid} \quad (8.155)$$

Diferența dintre funcția termodinamică de amestecare corespunzătoare soluției reale, Y^{amr} , și cea corespunzătoare soluției ideale, Y^{amid} , la aceeași temperatură și presiune, reprezintă funcția termodinamică de exces, Y^{ex} .

În acord cu (8.155), funcțiile de exces reprezintă o măsură a abaterii soluțiilor reale de la un comportament ideal.

Pentru un mol de soluție, (8.155) devine:

$$Y_m^{ex} = Y_{m(soluitie)}^r - Y_{m(soluitie)}^{id} = Y_m^{amr} - Y_m^{amid} \quad (8.156)$$

Pentru un mol de component i din amestec funcția de exces are expresia:

$$y_i^{ex} = y_i^r - y_i^{id} = y_i^{amr} - y_i^{amid} \quad (8.157)$$

În acord cu (8.157), potențialul chimic de exces al unui component i este:

$$\mu_i^{ex} = \mu_i^r - \mu_i^{id} = \mu_i^{amr} - \mu_i^{amid} = \mu_{i(T,p)}^{\theta} + RT \ln x_i \gamma_i - \mu_{i(T,p)}^{\theta} - RT \ln x_i$$

sau

$$\mu_i^{ex} = RT \ln \gamma_i \quad (8.158)$$

În continuare, vom obține expresiile tuturor funcțiilor de exces. Acestea se obțin fie pornind de la potențialul chimic de exces, dat de (8.158) și luînd în considerație corelațiile dintre acesta și celelalte funcții termodinamice, fie folosind expresiile (8.155) și (8.156).

a) Energia Gibbs de exces

Introducînd (8.158) în

$$G^{\text{ex}} = \sum_i n_i \mu_i^{\text{ex}} \quad (8.159)$$

se obține:

$$G^{\text{ex}} = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (8.160)$$

sau, pentru un mol de soluție:

$$G_m^{\text{ex}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (8.161)$$

Expresiile (8.160) și (8.161) pot fi obținute și dacă se ține cont de (8.155). Deci,

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{amr}} - G^{\text{amid}} \quad (8.162)$$

Introducând în (8.162) ecuațiile (8.142) și (8.125) rezultă:

$$G^{\text{ex}} = RT \sum_i n_i \ln x_i \gamma_i - RT \sum_i n_i \ln x_i = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i$$

Această expresie este identică cu (8.160).

b) Entropia de exces

Derivăm funcția G^{ex} , dată de (8.160), în raport cu T:

$$\left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p = -S^{\text{ex}} = \frac{\partial}{\partial T} (RT \sum_i n_i \ln \gamma_i)$$

De unde,

$$S^{\text{ex}} = -R \left[\sum_i n_i \ln \gamma_i + T \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \right] \quad (8.163)$$

Entropia de exces raportată la un mol de soluție rezultă din (8.163) prin împărțire la $\sum_i n_i$. Deci,

$$S_m^{\text{ex}} = -R \left[\sum_i x_i \ln \gamma_i + T \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \right] \quad (8.164)$$

c) Volumul de exces

În acord cu (8.30) avem:

$$V_m^{\text{ex}} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\text{ex}}}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} (RT \ln \gamma_i)_T = RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (8.165)$$

Volumul de exces al soluției este dat de expresia:

$$V^{\text{ex}} = \sum_i n_i V_m^{\text{ex}} = RT \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (8.166)$$

Pentru un mol de soluție, volumul molar de exces este:

$$V_m^{\text{ex}} = \frac{V^{\text{ex}}}{\sum n_i} = RT \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T \quad (8.167)$$

d) Entalpia de exces

Conform cu (8.32) avem:

$$H_{mi}^{\text{ex}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{\text{ex}}}{T} \right)_p = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (8.168)$$

Pentru soluție, entalpia de exces este:

$$H^{\text{ex}} = \sum n_i H_{mi}^{\text{ex}} = -RT^2 \sum n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (8.169)$$

Entalpia de exces raportată la un mol de soluție este:

$$H_m^{\text{ex}} = \frac{H^{\text{ex}}}{\sum n_i} = -RT^2 \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \quad (8.170)$$

Evident, ca și în cazurile precedente, entalpia de exces este dată și de suma:

$$H^{\text{ex}} = G^{\text{ex}} + TS^{\text{ex}}$$

f) Energia internă de exces

Luînd în considerație (8.167) și (8.165), pentru energia internă de exces a componentului i avem:

$$U_{mi}^{\text{ex}} = H_{mi}^{\text{ex}} - pV_{mi}^{\text{ex}} = -RT \left[p \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \right] \quad (8.171)$$

iar pentru energia de exces a $\sum n_i$ moli soluție obținem:

$$U^{\text{ex}} = \sum n_i U_{mi}^{\text{ex}} = -RT \left[p \sum n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T + T \sum n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \right] \quad (8.172)$$

Expresia (8.172) poate fi obținută și din ecuația:

$$U^{\text{ex}} = H^{\text{ex}} - pV^{\text{ex}}$$

Pentru un mol de soluție (8.172) devine:

$$U_m^{\text{ex}} = \frac{U^{\text{ex}}}{\sum n_i} = -RT \left[p \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T + T \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_p \right] \quad (8.173)$$

Aceste funcții de exces, studiate mai sus, sînt extrem de importante deoarece cu ajutorul acestora se studiază abaterea soluțiilor reale de la comportarea ideală.

8.3.2.1 Determinarea funcțiilor de exces

Unele funcții de exces pot fi determinate experimental iar altele din ecuațiile ce le definesc. De exemplu, $G_m^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i$ se poate calcula

cunoscând, din date experimentale lichid-vapori (L-V), fracțiile molare și coeficienții de activitate pentru fiecare component al soluției.

Deoarece $H_m^{\text{amid}} = 0$ (v.8.137) rezultă că din ecuația

$$H_m^{\text{ex}} = H_m^{\text{amr}} - H_m^{\text{amid}} = H_m^{\text{amr}} \quad (8.174)$$

scrisă în acord cu (8.155), se poate determina entalpia de exces a unui mol de soluție, $H_m^{\text{ex}} = H_m^{\text{amr}}$, prin măsurători calorimetrice. Să observăm că H_m^{amr} nu reprezintă altceva decât efectul termic de amestecare la formarea unui mol de soluție. Luând în considerație:

$$S_m^{\text{ex}} = (H_m^{\text{ex}} - G_m^{\text{ex}})/T \quad (8.175)$$

rezultă că și entropia de exces a unui mol de soluție sau, în general, a unui volum de soluție, pot fi determinate experimental.

De asemenea, pentru volumul de exces, în baza ecuației (8.155) avem:

$$V^{\text{ex}} = V^{\text{amr}} - V^{\text{amid}} = V^{\text{amr}} \quad (8.176)$$

sau, pentru un mol de soluție,

$$V_m^{\text{ex}} = V_m^{\text{amr}} - V_m^{\text{amid}} = V_m^{\text{amr}} \quad (8.177)$$

În cazul soluțiilor perfecte sau ideale, $V_m^{\text{amid}} = V_m^{\text{amid}} = 0$.

Pentru a calcula aceste mărimi trebuie să determinăm volumul de exces ce corespunde unui singur mol de component i din soluție. În acest scop vom scrie ecuația (8.134)' pentru o soluție reală:

$$\bar{V}_i = V_{mi}^0 + V_{mi}^{\text{amr}} \Leftrightarrow V_{mi}^{\text{amr}} = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (8.178)$$

Pe baza ecuației (8.157) și ținând cont de (8.177) și (8.178) putem scrie:

$$V_{mi}^{\text{ex}} = V_{mi}^{\text{amr}} - V_{mi}^{\text{amid}} = V_{mi}^{\text{amr}} = \bar{V}_i - V_{mi}^0 \quad (8.179)$$

În această ecuație atât $\bar{V}_i$ cât și V_{mi}^0 se determină experimental și deci se poate calcula volumul de exces, V_{mi}^{ex} , pe care-l aduce un mol de component i .

Așa cum s-a arătat în capitolul doi, în cazul soluției foarte diluate de MgSO_4 volumul parțial molar, $\bar{V}_{\text{MgSO}_4} < 0$. Rezultă că, în acord cu (8.179), $V_{\text{mMgSO}_4}^{\text{ex}} < 0$ și mai mare în valoare absolută ca $V_{\text{mMgSO}_4}^0$.

Pentru o soluție ce conține $\sum n_i$ moli, din (8.176) și (8.179) avem:

$$V^{\text{ex}} = V^{\text{amr}} = \sum n_i V_{mi}^{\text{ex}} = \sum n_i V_{mi}^{\text{amr}} = \sum n_i \bar{V}_i - \sum n_i V_{mi}^0 \quad (8.180)$$

În această ecuație, $\sum n_i \bar{V}_i = V_{(soluție)}^r$ reprezintă volumul real al soluției care se poate măsura experimental, iar $\sum n_i V_{mi}^0$ este suma volumelor componentelor înainte de amestecare care, de asemenea se poate determina experimental. Pentru un mol soluție reală, (8.180) devine:

$$V_m^{ex} = V_m^{amr} = \sum x_i \bar{V}_i - \sum x_i V_{mi}^0 \quad (8.181)$$

De exemplu, pentru o soluție binară ecuația (8.181) se scrie:

$$V_m^{ex} = V_m^{amr} = V_{m(soluție)}^r - (x_1 V_{m1}^0 + x_2 V_{m2}^0) \quad (8.182)$$

Cunoscând H_m^{ex} și V_m^{ex} se obține ușor U_m^{ex} din expresia:

$$U_m^{ex} = H_m^{ex} - pV_m^{ex} \quad (8.183)$$

Forma funcțiilor de exces în raport cu compoziția este în general parabolică, dar există și excepții. Forma și semnul funcțiilor de exces depind de natura și intensitatea forțelor intermoleculare (fig.8.8 și fig. 8.9).

În fig. 8.8 s-a reprezentat variația energiei libere Gibbs de exces pentru sistemul benzen-2,2,4-trimetil pentan la $T=328K$. Deoarece $G_m^{ex} > 0$, rezultă că această soluție prezintă abatere pozitivă de la idealitate.

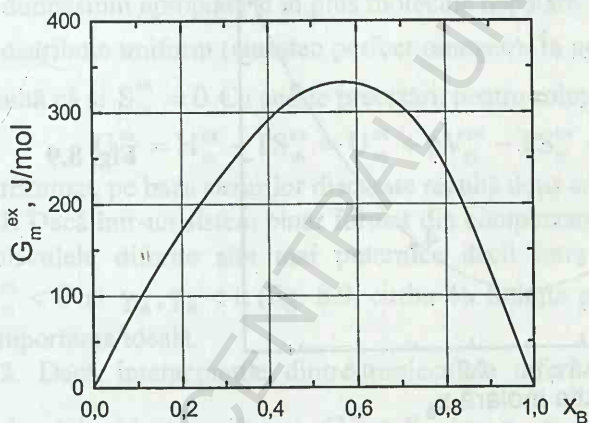


Fig. 8.8

În fig. 8.9, s-a reprezentat variația energiei Gibbs de exces în cazul sistemelor pentru care $G_m^{ex} > 0$ și $G_m^{ex} < 0$. Curba 1 reprezintă sistemul trimetilmantan- benzen la $T=273K$, curba 2 este pentru sistemul trimetilmantan-tetraclorură de carbon la $T=273K$, curba 3 este pentru sistemul metan-propan la $T=100K$ iar curba 4 este pentru sistemul apă-apă oxigenată la $T=328K$. La presiune și compoziție constantă, energia Gibbs de exces, G^{ex} , depinde numai de temperatură.

Convexitatea parabolilor este dată de $(\partial^2 G/\partial x^2)_{T,p} > 0$. Această condiție, așa cum vom vedea la studiul stabilității sistemelor, constituie și un criteriu de stabilitate.

Din reprezentările de mai sus rezultă că sistemul apă-apă oxigenată este cel mai stabil la perturbări sau fluctuații deoarece prezintă un minim (parabola convexă).

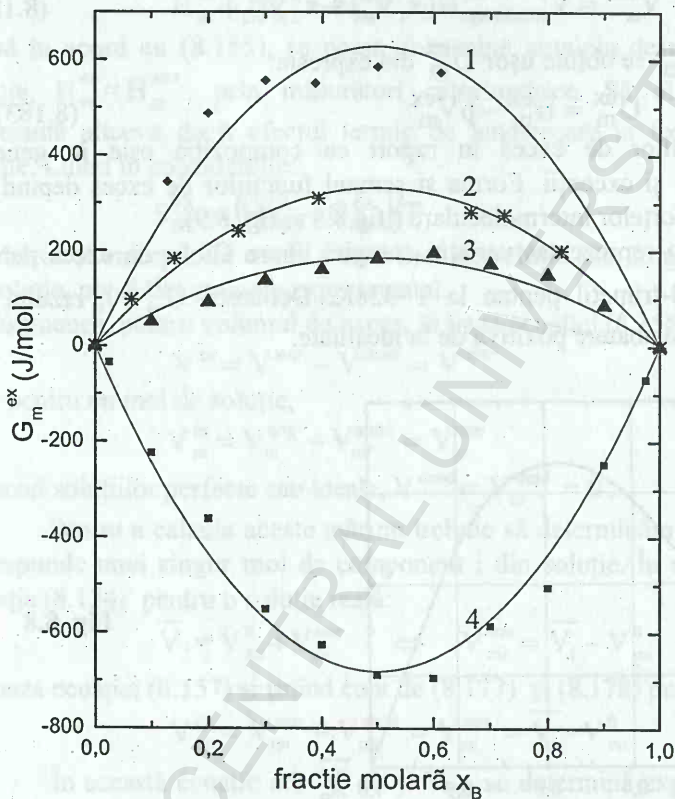


Fig. 8.9

Luînd în considerație ecuația:

$$G_m^{\text{ex}} = H_m^{\text{ex}} - TS_m^{\text{ex}}$$

se întîlnesc următoarele cazuri:

- | | |
|--|----------------|
| a) $H_m^{\text{ex}} > 0$; $S_m^{\text{ex}} > 0$; $G_m^{\text{ex}} > 0$; | $\gamma_i > 1$ |
| b) $H_m^{\text{ex}} > 0$; $S_m^{\text{ex}} > 0$; $G_m^{\text{ex}} < 0$; | $\gamma_i < 1$ |
| c) $H_m^{\text{ex}} > 0$; $S_m^{\text{ex}} < 0$; $G_m^{\text{ex}} > 0$; | $\gamma_i > 1$ |
| d) $H_m^{\text{ex}} < 0$; $S_m^{\text{ex}} > 0$; $G_m^{\text{ex}} < 0$; | $\gamma_i < 1$ |

$$e) H_m^{\text{ex}} < 0; S_m^{\text{ex}} < 0; G_m^{\text{ex}} < 0; \quad \gamma_i < 1$$

$$f) H_m^{\text{ex}} < 0; S_m^{\text{ex}} < 0; G_m^{\text{ex}} > 0; \quad \gamma_i > 1$$

Din analiza cazurilor de mai sus să observăm că la valoarea lui G_m^{ex} uneori contribuția efectului energetic este aceeași ca și contribuția efectului entropic (cazurile (c) și (d)). În celelalte cazuri predomină fie efectul energetic (cazurile (a) și (e)) fie efectul entropic (cazurile (b) și (f)).

Alături de soluțiile ce sînt caracterizate de cele șase cazuri, cel puțin într-o primă aproximație, s-ar mai întâlni și cazurile extreme:

$$g) H_m^{\text{ex}} = 0; S_m^{\text{ex}} \neq 0; G_m^{\text{ex}} = -TS_m^{\text{ex}} \text{ soluții atermice} \quad (8.184)$$

$$h) H_m^{\text{ex}} \neq 0; S_m^{\text{ex}} = 0; G_m^{\text{ex}} = H_m^{\text{ex}} \text{ soluții regulate} \quad (8.185)$$

În cazul soluțiilor atermice, abaterea de la comportarea ideală ($H_m^{\text{ex}} = 0$, $S_m^{\text{ex}} \neq 0$, $G_m^{\text{ex}} \neq 0$) se datorează efectului entropic. Într-adevăr, componenții ce formează o soluție atermică au dimensiunile moleculelor foarte diferite (de exemplu soluțiile de polimeri).

La soluțiile regulate, abaterea de la idealitate se datorează efectului energetic ($H_m^{\text{ex}} \neq 0$). Soluțiile regulate sînt formate din componenți cu molecule de dimensiuni apropiate și în plus molecule nepolare. În aceste condiții, moleculele se distribuie uniform (amestec perfect omogen). În acest caz $V_m = 0$ și din (8.174) rezultă că și $S_m^{\text{ex}} = 0$. Cu aceste precizări, pentru soluții regulate avem:

$$G_m^{\text{ex}} = H_m^{\text{ex}} - TS_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} + pV_m^{\text{ex}} - TS_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} \quad (8.186)$$

În rezumat, pe baza cazurilor discutate rezultă două concluzii generale:

1. Dacă într-un sistem binar format din componenții A și B, interacțiunile dintre moleculele diferite sînt mai puternice decît între moleculele identice, atunci $G_m^{\text{ex}} < 0$ și $\gamma_A, \gamma_B < 1$ (fig. 8.9, curba 4). Soluția prezintă abateri negative de la comportarea ideală.

2. Dacă interacțiunile dintre moleculele diferite sînt mai slabe decît între moleculele identice, atunci $G_m^{\text{ex}} > 0$, iar $\gamma_A, \gamma_B > 1$. Soluția prezintă abateri pozitive de la comportarea ideală, iar cele două lichide au o mare tendință de a se separa (fig. 8.8 și 8.9, curbele 1, 2 și 3).

Aplicația 8.6

O soluție formată din 1-Cl-butan (1) și n-heptan (2), de compoziție exprimată în fracții molare $x_1 = 0,1580$ și $x_2 = 0,8420$, are coeficienții de activitate $\gamma_1 = 1,374$ și respectiv $\gamma_2 = 1,008$ la $T = 298\text{K}$. Să se calculeze: G_m^{amid} , G_m^{amr} , G_m^{ex} .

Rezolvare

În acord cu (8.126), (8.143) și (8.161) sau (8.162) avem:

$$G_m^{\text{amid}} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -1080,97 \text{ J/mol}$$

$$G_m^{\text{amr}} = RT(x_1 \ln x_1 \gamma_1 + x_2 \ln x_2 \gamma_2) = -940,07 \text{ J/mol}$$

$$G_m^{\text{ex}} = G_m^{\text{amr}} - G_m^{\text{amid}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = 140 \text{ J/mol}$$

Deoarece $G_m^{\text{ex}} > 0$, rezultă că soluția prezintă abatere pozitivă de la idealitate.

8.3.2.2 Ecuații semiempirice ale energiei Gibbs de exces și ale coeficienților de activitate

Pentru început vom considera cazul soluțiilor simple (L-L), în sisteme binare. Cu ajutorul ecuației (8.161), scrisă pentru doi componenți:

$$G_m^{\text{ex}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

s-au obținut reprezentările din figurile (8.8) și (8.9), cunoscând coeficienții de activitate γ_1 și γ_2 , pe întreg domeniul de concentrație a soluției.

Problema care se pune în continuare este următoarea: dacă se cunosc valorile coeficienților de activitate numai pentru domeniile ($x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 1$) respectiv ($x_1 \rightarrow 1$, $x_2 \rightarrow 0$), nu s-ar putea exprima energia liberă Gibbs de exces, G_m^{ex} prin ecuații polinomiale astfel ca reprezentarea acestora în funcție de compoziție să fie cât mai apropiată de cea reală? Odată ce avem o astfel de ecuație pentru G_m^{ex} , s-ar putea determina coeficienții de activitate γ_i pe întreg domeniul de concentrație.

Dacă cei doi componenți ai soluției au structuri moleculare asemănătoare, atunci cea mai simplă ecuație polinomială care satisface suficient de bine condițiile de mai sus, are forma:

$$G_m^{\text{ex}} = A x_1 x_2 \quad (8.187)$$

Cu ajutorul acestei ecuații să găsim expresiile coeficienților de activitate γ_1 și γ_2 .

Luând în considerație (8.158):

$$\mu_i^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_i$$

și derivând (8.187) în raport cu n_1 avem:

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{ex}} &= RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial (n G_m^{\text{ex}})}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \left(\frac{\partial (n_1 + n_2) G_m^{\text{ex}}}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \\ &= A \frac{\partial}{\partial n_1} (n_1 + n_2) x_1 x_2 = A \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right)_{T,p,n_2} \end{aligned}$$

sau

$$\mu_1^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_1 = A \left[\frac{n_2}{n_1 + n_2} \left(1 - \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right]$$

de unde,

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (8.188)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (8.189)$$

Ecuatiile (8.188) și (8.189) se numesc *ecuațiile lui Margules cu o singură constantă*. Din aceste ecuații avem:

$$\gamma_1 = \exp(Ax_2^2/RT) \quad (8.190)$$

$$\gamma_2 = \exp(Ax_1^2/RT) \quad (8.191)$$

Reprezentarea acestor expresii, luând $A/RT = 1$, este dată în fig. 8.10. Atît din ecuațiile (8.190) și (8.191) cît și din fig. 8.10 rezultă următoarele două aspecte:

a) Coeficienții de activitate γ_1 și γ_2 ai celor doi componenți sînt fiecare imaginea în oglindă a celuilalt.

b) $\gamma_i \rightarrow 1$ de îndată ce $x_i \rightarrow 1$ și γ_i crește dacă x_i scade.

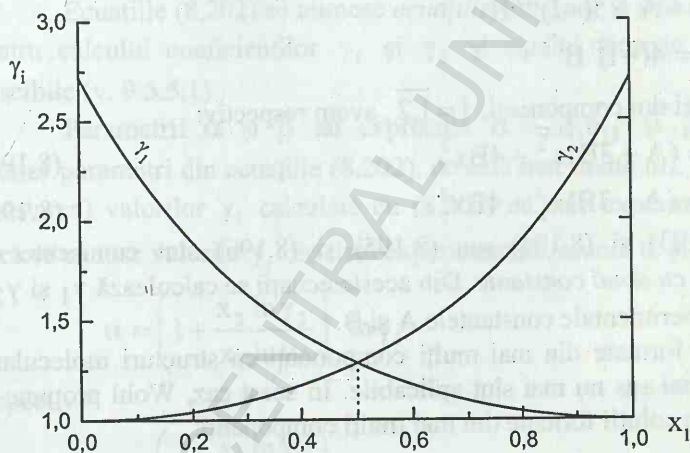


Fig. 8.10

De subliniat că parametrul A poate fi pozitiv sau negativ așa că, din ecuațiile (8.188 - 8.191), obținem $\gamma_i > 1$, dacă $A > 0$ sau $\gamma_i < 1$, dacă $A < 0$.

În cazul soluțiilor reale, parametrul A depinde atît de compoziție cît și de natura interacțiunilor dintre moleculele celor doi componenți. De asemenea, A depinde și de temperatură. Pe un domeniu mic de temperatură, A poate fi considerat constant.

Ecuatiile Margules cu o singură constantă ne furnizează valori satisfăcătoare pentru γ_1 și γ_2 numai dacă moleculele celor doi componenți au dimensiuni și structuri chimice foarte apropiate (cei doi componenți formează o

structură regulară). Dacă cei doi componenți au structuri moleculare mult diferite, atunci ecuația (8.187) și celelalte nu mai sînt valabile. În astfel de cazuri ecuația (8.187) a fost generalizată de Redlich și Kister, propunînd ecuația polinomială:

$$G_m^{\text{ex}} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (8.192)$$

În această ecuație, parametrii A, B, C, ... depind de temperatură și, evident, de structura moleculelor celor doi componenți. Numărul de termeni care se rețin pentru calculul G_m^{ex} și, de aici, al coeficienților γ_1 și γ_2 , depinde de interacțiunea intermoleculară și de acuratețea datelor experimentale utilizate pentru comparare.

Dacă $A=B=C=\dots=0$, rezultă $G_m^{\text{ex}} = 0$ și regăsim soluția ideală.

Dacă $A \neq 0$, $B=C=\dots=0$, se regăsește ecuația lui Margules cu o singură constantă (8.187).

Dacă $A \neq 0$, $B \neq 0$, dar $C=D=\dots=0$, se obține:

$$RT \ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2 + \beta_1 x_2^3 \quad (8.193)$$

și

$$RT \ln \gamma_2 = \alpha_2 x_1^2 + \beta_2 x_1^3 \quad (8.194)$$

unde,

$$\alpha_i = A + 3(-1)^{i+1} B$$

$$\beta_i = 4(-1)^i B$$

De exemplu, pentru cei doi componenți, $i = \overline{1,2}$, avem respectiv:

$$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 \quad (8.195)$$

$$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3 \quad (8.196)$$

Ecuațiile (8.193) și (8.194) sau (8.195) și (8.196) sînt cunoscute ca *ecuațiile lui Margules cu două constante*. Din aceste ecuații se calculează γ_1 și γ_2 , cunoscînd din date experimentale constantele A și B.

Pentru soluții formate din mai mulți componenți cu structuri moleculare diferite, ecuațiile de mai sus nu mai sînt aplicabile. În acest caz, Wohl propune o ecuație generală pentru soluții formate din mai mulți componenți:

$$\frac{G_m^{\text{ex}}}{RT \sum_i q_i x_i} = \sum_{ij} a_{ij} z_i z_j + \sum_{ijk} a_{ijk} z_i z_j z_k + \dots \quad (8.197)$$

În această ecuație, q_i este volumul molar efectiv al componentului i lichid sau este parametrul b din ecuația van der Waals, constantele a înglobează interacțiunile dintre molecule diferite, iar z_i reprezintă fracțiile de volum date de:

$$z_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k x_k q_k} \quad (8.198)$$

În (8.198), x reprezintă fracțiile molare.

Pentru o soluție binară, ecuația (8.197) ia forma:

$$\frac{G_m^{\text{ex}}}{RT(x_1q_1 + x_2q_2)} = 2a_{12}z_1z_2 + 3a_{112}z_1^2z_2 + 3a_{122}z_1z_2^2 + \\ + 4a_{1112}z_1^3z_2 + 4a_{1222}z_1z_2^3 + 6a_{1122}z_1^2z_2^2 + \dots \quad (8.199)$$

Dacă moleculele amestecului binar au dimensiuni apropiate și energiile de interacțiune $E_{11} \approx E_{22} \approx E_{12}$, van Laar consideră că $a_{112} = a_{122} = \dots = 0$ și (8.199) devine:

$$G_m^{\text{ex}}/RT = (x_1q_1 + x_2q_2)2a_{12}z_1z_2 \quad (8.200)$$

Luind în considerație că:

$$\ln \gamma_i = \frac{\mu_i^{\text{ex}}}{RT} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{nG_m^{\text{ex}}}{RT} \right)_{T,p,n_j,a_i} \quad (8.201)$$

din (8.200) prin derivare se obține:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left(1 + \frac{\alpha x_1}{\beta x_2}\right)^2} \quad \text{și} \quad \ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left(1 + \frac{\beta x_2}{\alpha x_1}\right)^2} \quad (8.202)$$

Ecuatiile (8.202) se numesc *ecuațiile van Laar* și sînt extrem de importante pentru calculul coeficienților γ_1 și γ_2 și studiul teoretic al lichidelor parțial miscibile (v. 9.5.5.1).

Parametrii α și β au expresiile $\alpha = 2q_1a_{12}$ și $\beta = 2q_2a_{12}$. Valorile acestor parametri din ecuațiile (8.202), de cele mai multe ori, se găsesc prin fitarea (ajustarea) valorilor γ_i calculate cu (8.202) cu cele experimentale. De exemplu, dacă se cunosc valorile γ_i din date experimentale, atunci α și β se calculează din:

$$\alpha = \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1}\right)^2 \ln \gamma_1 \quad (8.203)$$

respectiv

$$\beta = \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2}\right)^2 \ln \gamma_2 \quad (8.204)$$

Trebuie să observăm că valorile parametrilor α și β se pot calcula cunoscînd o singură fracție molară și γ_1 și γ_2 la această compoziție. Odată determinate valorile pentru α și β , se calculează γ_1 și γ_2 din (8.202) pe tot domeniul de concentrație.

În tabelul 8.3 se dau valorile lui α și β pentru cîteva soluții binare (Sandler).

Tabelul 8.3

Soluția binară (1-2)	Domeniul de temperatură 0°C	α	β
aldehidă acetică-apă	19,8 - 100	1,59	1,80
acetona-benzen	56,1 - 80,1	0,405	0,405
acetona-metanol	56,1 - 64,6	0,58	0,56
acetona-apă	75	1,89	1,66
acetona-apă	56,1 - 100	2,05	1,50
benzen-izopropanol	71,9 - 82,3	1,36	1,95
tetraclorură de carbon-benzen	76,4 - 80,2	0,12	0,11
etanol-benzen	67,0 - 80,1	1,946	1,610
etanol-ciclohexan	66,3 - 80,8	2,102	1,729
etanol-toluen	76,4 - 110,7	1,757	1,757
etanol-apă	25	1,54	0,97
acetat de etil-benzen	71,1 - 80,2	1,15	0,92
acetat de etil-etanol	71,7 - 78,3	0,896	0,896
acetat de etil-toluen	77,2 - 110,7	0,09	0,58
eter etilic-acetona	34,6 - 56,1	0,741	0,741
eter etilic-etanol	34,6 - 78,3	0,97	1,27
n-hexan-etanol	59,3 - 78,3	1,57	2,58
metanol-apă	64,6 - 100	0,83	0,51
apă-fenol	100 - 181	0,83	3,22

8.3.3 Fundamentarea teoretică a ecuației van Laar

Supozițiile pe care le-a făcut van Laar pentru a obține ecuațiile (8.202) sînt:

1. moleculele celor doi componenți au dimensiunile și energiile de interacțiune apropiate.

2. ecuația van der Waals se aplică atît la fluide pure cît și la amestecuri binare (van Laar a fost studentul lui van der Waals).

Supoziția 1 implică faptul că moleculele celor doi componenți sînt uniform distribuite în întregul volum al amestecului și, deci, spațiul intermolecular este același ca și la lichidele pure înainte de amestecare. Astfel de soluții se numesc, așa cum s-a spus, soluții regulate.

Cu aceste precizări avem $\bar{V}_i \cong V_m^0$ și deci,

$$V_m^{\text{ex}} = V_m^{\text{amr}} - V_m^{\text{amid}} \approx 0 \quad (8.205)$$

În plus,

$$S_m^{\text{ex}} = S_m^{\text{amr}} - S_m^{\text{amid}} \approx 0 \quad (8.206)$$

Luînd în considerație aceste ecuații, pentru astfel de soluții lichide, avem:

$$G_m^{\text{ex}} = H_m^{\text{ex}} - TS_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} + pV_m^{\text{ex}} - TS_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} \quad (8.207)$$

Pentru a obține G_m^{ex} , și de aici coeficienții de activitate pentru aceste soluții, în acord cu (8.207) trebuie să se calculeze energia internă de exces a unui mol de soluție, U_m^{ex} . Deoarece energia internă este o funcție de stare rezultă că și U_m^{ex} este o funcție de stare și aceasta poate fi calculată pe ciclul cel mai convenabil de procese. În cele ce urmează vom folosi următorul lanț de procese:

I. Se prepară 1 mol de soluție binară, luând x_1 moli de lichid 1 pur și x_2 moli de lichid 2 pur ($x_1 + x_2 = 1$) la $T = \text{const.}$ dar la o presiune joasă, astfel ca vaporii celor două lichide pure să se comporte ca un gaz ideal.

II. La $T = \text{const.}$ și presiune foarte mică, prin amestecarea vaporilor celor doi componenți puri se obține un amestec de vaporii care, de asemenea, se comportă ideal.

III. Se comprimă amestecul de vaporii, la $T = \text{const.}$ pînă la obținerea soluției lichide la presiunea finală, p .

Variația energiei totale de exces în cele trei procese este:

$$G_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{exI}} + U_m^{\text{exII}} + U_m^{\text{exIII}} \quad (8.208)$$

Luînd în considerație (7.149):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

și faptul că pentru $p \rightarrow 0$, $V \rightarrow \infty$ și că $U_m^{\text{exII}} = 0$ (deoarece amestecul are comportare ideală), din (7.149) prin separarea variabilelor, pentru cele trei procese avem:

$$G_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} = x_1 \left[\int_{V_{m1}}^{\infty} \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV \right]_{\text{fluid 1 pur}} + x_2 \left[\int_{V_{m2}}^{\infty} \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV \right]_{\text{fluid 2 pur}} - \left[\int_{V_m^{\text{am}}}^{\infty} \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV \right]_{\text{amestec}} \quad (8.210)$$

Fiecare termen din paranteza pătrată reprezintă variația energiei interne ce însoțește procesul de trecere de la starea lichidă la starea de vaporii și este chiar energia internă de vaporizare.

Acum, se apelează la a doua supoziție și anume că ecuația van der Waals se aplică atât fluidelor pure cît și amestecului. Utilizînd ecuația van der Waals scrisă astfel:

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (8.211)$$

și (7.149), vom găsi expresiile din parantezele accolade din (8.210). Într-adevăr, derivînd (8.211) în raport cu temperatura, la $V = \text{const.}$, găsim (v. aplicația 1.5):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V_m^2} \quad (8.212)$$

Cu (8.212), ecuația (8.210) devine:

$$G_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} = x_1 \int_{V_{m1}}^{\infty} \frac{a_1}{V_m^2} dV + x_2 \int_{V_{m2}}^{\infty} \frac{a_2}{V_m^2} dV - \int_{V_m^{\text{am}}}^{\infty} \frac{a_{\text{am}}}{V_m^2} dV$$

sau

$$G_m^{\text{ex}} = x_1 \frac{a_1}{V_{m1}} + x_2 \frac{a_2}{V_{m2}} - \frac{a_{\text{am}}}{V_m} \quad (8.213)$$

Volumele molare care apar în această ecuație sînt chiar volumele molare ale celor două lichide pure. Deoarece lichidele sînt incompresibile rezultă că, în cazul acestora, $V_m = b$ (v.ec. van der Waals 8.211). Introducînd b în (8.213) avem:

$$G_m^{\text{ex}} = x_1 \frac{a_1}{b_1} + x_2 \frac{a_2}{b_2} - \frac{a_{\text{am}}}{b_{\text{am}}} \quad (8.214)$$

În cazul amestecurilor binare, parametrii a și b , din ecuația van der Waals, au următoarele expresii:

$$a = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} = x_1^2 a_{11} + x_2 x_1 a_{21} + x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_{22}$$

$$\text{și } b = \sum_{i=1}^2 x_i b_i = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (8.214)$$

În aceste ecuații a_{ii} și b_i sînt parametrii componentului i pur. Cu (8.214) din (8.213), pentru un amestec van Laar se obține următoarea expresie a energiei libere Gibbs de exces sau U_m^{ex} :

$$G_m^{\text{ex}} = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \quad (8.215)$$

Luînd în considerație:

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^{\text{ex}} = \frac{\partial}{\partial n_i} (n G_m^{\text{ex}})_{T,p,n_{j \neq i}}$$

din (8.215) prin derivare obținem expresiile coeficienților de activitate (8.202):

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha x_1}{\beta x_2}\right]^2} \text{ și } \ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta x_2}{\alpha x_1}\right]^2}$$

cu

$$\alpha = \frac{b_1}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \text{ și } \beta = \frac{b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \quad (8.216)$$

Teoria prezentată mai sus ne dă atât o fundamentare a ecuației van Laar cât și o metodă de estimare a parametrilor van Laar, α și β , din parametrii van der Waals și prin aceștia o fundamentare teoretică a coeficienților de activitate care apar la amestecuri de gaze reale și la soluții lichide.

8.3.4 Determinarea coeficienților de activitate din parametrii de solubilitate

Pentru definirea parametrului de solubilitate (amestecare), trebuie să se cunoască energia internă de vaporizare a unui amestec binar.

Pentru estimarea energiei interne de vaporizare, Scatchard a propus următoarea ecuație empirică:

$$\Delta_{\text{vap}} U_m^{\text{am}} = \left(x_1 \sqrt{\frac{V_{m_1}^0 \Delta_{\text{vap}} U_{m_1}^0}{V_m}} + x_2 \sqrt{\frac{V_{m_2}^0 \Delta_{\text{vap}} U_{m_2}^0}{V_m}} \right)^2 \quad (8.217)$$

S-a recurs la această ecuație deoarece experimental este extrem de dificil să se determine energia internă de vaporizare a unui amestec.

În ecuația (8.217), $V_{m_i}^0$ reprezintă volumele molare ale celor două lichide pure iar $V_m = x_1 V_{m_1}^0 + x_2 V_{m_2}^0$ (trebuie să observăm că $V_m^{\text{am}} = V_m^{\text{ex}} = 0$ pentru soluțiile regulate, în acord cu prima supoziție a lui van Laar). Definind funcția de volum ϕ_i și parametrul de solubilitate δ_i prin:

$$\phi_i = x_i V_{m_i}^0 / V_m \quad (8.218)$$

respectiv

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} U_{m_i}^0}{V_{m_i}^0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8.219)$$

se obține (v. 8.210):

$$G_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} = x_1 \Delta_{\text{vap}} U_{m_1}^0 + x_2 \Delta_{\text{vap}} U_{m_2}^0 - \Delta_{\text{vap}} U_m^{\text{am}}$$

sau

$$G_m^{\text{ex}} = U_m^{\text{ex}} = (x_1 V_{m_1}^0 + x_2 V_{m_2}^0) \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8.220)$$

Prin diferențiere, din (8.220) obținem:

$$RT \ln \gamma_1 = V_{m_1}^0 \phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (8.221)$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_{m_2}^0 \phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (8.222)$$

În acord cu ecuațiile (8.221) și (8.222), se pot estima coeficienții de activitate ai fiecărui component i dintr-o soluție binară dacă se cunosc volumele molare ale componentelor puri, fracțiile molare și energiile interne de vaporizare, necesare calculului parametrilor de solubilitate δ_i .

De subliniat că supoziția $V_m^{\text{ex}} = S_m^{\text{ex}} = 0$, pentru soluții regulate, este valabilă cu precădere în cazul substanțelor cu molecule nepolare. În cazul moleculelor polare, supoziția de mai sus nu mai este valabilă.

În tabelul 8.4 se dau parametrii de solubilitate și volumele molare pentru un număr de lichide cu molecule nepolare.

Tabelul 8.4 (după Sandler)

Solventul lichid la 25°C	$V_{m_i}^0$ (cm ³ / mol)	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
perflor-n heptan	226	6,0
neopentan	122	6,2
izopentan	117	6,8
n-pentan	116	7,1
n-hexan	132	7,3
1-hexenă	126	7,3
n-octan	164	7,5
n-hexadecan	194	8,0
ciclohexan	109	8,2
tetraclorură de carbon	97	8,6
etilbenzen	123	8,8
toluen	107	8,9
benzen	89	9,2
stiren	103	9,3
CS ₂	61	10,0

Teoria soluțiilor regulate poate fi extinsă de la amestecuri binare la amestecuri multicomponente. În acest sens se definește fracția de volum mediu a parametrului de solubilitate:

$$\bar{\delta} = \sum_j \phi_j \delta_j \quad (8.223)$$

unde

$$\phi_j = x_j V_{m_j}^0 / \sum_i x_i V_{m_i}^0 \quad (8.224)$$

Sumele se extind peste toți componenții din soluție. Cu (8.223) și (8.224) obținem:

$$RT \ln \gamma_i = V_{m_i}^0 (\delta_i - \bar{\delta})^2 \quad (8.225)$$

Aplicația 8.7

Să se calculeze coeficienții de activitate γ_i prin teoria soluțiilor regulate folosind parametrii de solubilitate pentru amestecul benzen-2,2,4 trimetilpentan și să se compare cu valorile obținute din date experimentale. Pentru comparare se va realiza diagrama $\gamma_i = f(x_1)$ (fig. 8.11) (Benzen=1; 2,2,4 trimetilpentan=2). Se dau:

$$V_{m_1}^0 = 89 \text{ cm}^3 / \text{mol}; \delta = 9,2 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2} \text{ pentru benzen}$$

$$\text{și } V_{m_2}^0 = 165 \text{ cm}^3 / \text{mol}; \Delta_{\text{vap}} H_{m_2}^0 = 35,65 \text{ KJ} / \text{mol} \text{ pentru componentul 2.}$$

Datele experimentale pentru calculul γ_i se iau din reprezentarea $G_m^{\text{ex}} = f(x_1)$ (v. figura 8.11).

Rezolvare

Parametrul δ pentru componentul 2 se calculează cu relația:

$$\delta = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} U_{m_2}^0}{V_{m_2}^0} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m_2}^0 - RT}{V_{m_2}^0} \right)^{1/2} = 6,93 (\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$$

Avînd δ_i , pentru diferite fracții molare se calculează ϕ_i din (8.233). Cu ajutorul relațiilor (8.221) și (8.222) se calculează γ_1 și γ_2 . Reprezentarea $\ln \gamma_i = f(x_1)$ se dă în fig. 8.11. Linia plină este obținută prin calculul γ_i din (8.236) și (8.237). Punctele indică valorile lui γ_i , calculate din date experimentale (v. fig. 8.11).

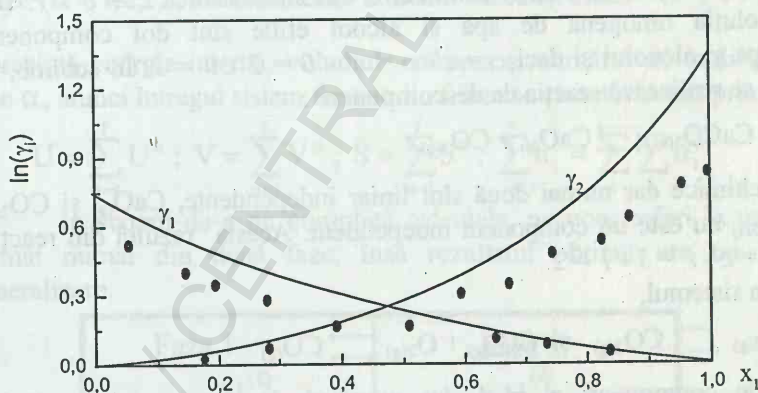


Fig. 8.11

9

ECHILIBRUL ÎN SISTEME FIZICE

9.1a Noțiuni preliminare

Pentru studiul echilibrului între faze vom introduce, mai întâi, noțiunile de fază, de component sau constituent și apoi de grad de libertate.

Noțiunea de fază desemnează o stare fizică omogenă a materiei care prezintă aceleași proprietăți fizice și chimice în orice element de volum, dV , din interiorul sistemului. Astfel, se poate vorbi de faza solidă, lichidă sau gazoasă a unei substanțe pure. De asemenea, două lichide miscibile formează o singură fază omogenă (apa și alcoolul etilic). O soluție diluată de NaCl constituie o singură fază. În schimb, două lichide nemiscibile formează două faze (apa și eterul etilic) sau o soluție suprasaturată de NaCl prezintă două faze; $\text{NaCl}_{(\text{solid})}$ și soluția omogenă de NaCl. Numărul de faze îl vom nota cu f .

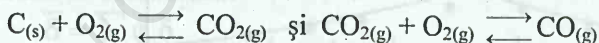
O altă noțiune importantă este cea de component sau constituent ce intră în compoziția sistemului. Într-un sistem pot exista mai multe specii chimice. Să notăm cu c' numărul total de specii chimice. Dacă în sistem se realizează și reacții chimice atunci unele specii chimice sînt liniar independente iar altele liniar dependente. Speciile chimice independente (molecule sau ioni) le vom nota cu c .

De regulă, numărul acestora, c , este dat de diferența dintre numărul total de componenți, c' , și numărul de reacții chimice, r , din sistem adică $c = c' - r$. De exemplu, în soluția omogenă de apă și alcool etilic sînt doi componenți independenți, apa și alcoolul și deci $c = c' - r = c' - 0 = 2 - 0 = 2$. În schimb, în sistemul în care se realizează reacția de descompunere :



sînt trei specii chimice dar numai două sînt liniar independente, $\text{CaO}_{(s)}$ și $\text{CO}_{2(g)}$ deoarece $\text{CaCO}_{3(s)}$ nu este un component independent. Acesta rezultă din reacția inversă. Deci, $c = c' - r = 3 - 1 = 2$.

De asemenea, în sistemul,



numărul total de componenți $c' = 4$ dar numărul de componenți c , liniar independenți, este:

$$c = c' - r = 4 - 2 = 2$$

și anume: $\text{C}_{(s)}$ și $\text{O}_{2(g)}$. Celelalte două specii $\text{CO}_{(g)}$ și $\text{CO}_{2(g)}$ sînt liniar dependente.

O analiză detaliată a speciilor chimice independente și a reacțiilor independente se va realiza în 10.2.

Echilibrul între faze se realizează în sisteme izolate sau închise, la temperatură și presiune constante. În continuare vom găsi condiția de echilibru între faze.

9.1b Condiția de echilibru între faze

Un sistem izolat, așa cum l-am definit, nu realizează nici schimb de substanță și nici schimb de energie cu mediul. Sistemul izolat se caracterizează prin energie internă constantă, $U = \text{const.}$, volum constant, $V = \text{const.}$, și număr de moli constant, $n = \sum n_i = \text{constant}$. Starea de echilibru termodinamic total se instalează numai într-un sistem izolat. La starea de echilibru sistemul izolat are entropia maximă. Entropia sistemului este funcție de U , V și de compoziție ($n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_c$). Deci,

$$S = S(U, V, \sum_i n_i) \quad (9.1)$$

Este evident că un sistem izolat, în interiorul căruia se mai desfășoară încă procese ireversibile, va evolua negreșit către starea de echilibru, indiferent dacă conține o singură fază sau mai multe faze. În cazul când sistemul este format din mai multe faze, atingerea stării de echilibru necesită un interval mai mare de timp dar, fiind izolat, în cele din urmă se stabilește echilibrul fizic și între fazele sistemului.

Problema care se pune, în continuare, este de a găsi condițiile termodinamice care determină starea de echilibru între fazele sistemului izolat. În acest scop, considerăm un sistem izolat, la echilibru, format din două sau mai multe faze, f , și c componenți independenți cu $n_1, n_2, \dots, n_c$ moli fiecare, distribuiți în cele f faze ($\alpha = 1, 2, \dots, f$ desemnează numărul fazelor). Dacă $U^\alpha, V^\alpha, S^\alpha$ și $\sum_{i=1}^c n_i^\alpha$ reprezintă energia internă, volumul, entropia și numărul de moli ai unei singure faze α , atunci întregul sistem format din f faze se caracterizează prin:

$$U = \sum_{\alpha=1}^f U^\alpha; V = \sum_{\alpha=1}^f V^\alpha; S = \sum_{\alpha=1}^f S^\alpha; \sum_{i=1}^c n_i = \sum_i \sum_{\alpha} n_i^\alpha \quad (9.2)$$

În scopul de a nu complica calculele, ne vom referi la un sistem izolat format numai din două faze, însă rezultatul obținut are un înalt grad de generalizare.

Faza 1	Faza 2
$U^{(1)}$	$U^{(2)}$
$V^{(1)}$	$V^{(2)}$
$S^{(1)}$	$S^{(2)}$
$\sum_i n_i^{(1)}$	$\sum_i n_i^{(2)}$

Fig. 9.1

Pentru cele două faze, $\alpha = 1, 2$ (fig. 9.1) în acord cu (9.2) avem:

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const} \quad (9.3)$$

$$V = V^{(1)} + V^{(2)} = \text{const} \quad (9.4)$$

$$S = S^{(1)} + S^{(2)} = \text{const} \quad (9.5)$$

$$\sum_i n_i = \sum_i n_i^{(1)} + \sum_i n_i^{(2)} = \text{const} \quad (9.6)$$

Datorită fluctuațiilor, care sînt inevitabile, numărul de molecule dintr-o fază poate varia, trecînd dintr-o fază în alta, însă numărul total rămîne constant.

Din acest motiv și volumele, energiile interne, entropiile celor două faze pot varia, dar respectîndu-se mereu condițiile (9.3)-(9.5). În acest caz din (9.3)-(9.6) obținem:

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)} \quad (9.7)$$

$$dV^{(1)} = -dV^{(2)} \quad (9.8)$$

$$dS^{(1)} = -dS^{(2)} \quad (9.9)$$

$$\sum_{i=1}^c dn_i^{(1)} = -\sum_{i=1}^c dn_i^{(2)} \quad (9.10)$$

Din ecuația fundamentală a lui Gibbs (8.13):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

avem:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (9.11)$$

Aplicăm această ecuație pentru cele două faze:

$$dS^{(1)} = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} dV^{(1)} - \sum_i \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} dn_i^{(1)} \quad (9.12)$$

și

$$dS^{(2)} = \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} + \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} dV^{(2)} - \sum_i \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} dn_i^{(2)} \quad (9.13)$$

Deoarece la echilibru $S = \text{const.}$ din (9.5) rezultă:

$$dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0 \quad (9.14)$$

Introducînd (9.12) și (9.13) în egalitatea (9.14) și luînd în considerație (9.7)-(9.10) avem:

$$\left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} - \sum_i \left(\frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dn_i^{(1)} = 0 \quad (9.15)$$

Variațiile $dU = dV = dS = \sum_i dn_i = 0$, pentru sistemul ca un tot, dar $dU^\alpha \neq 0$; $dV^\alpha \neq 0$; $dS^\alpha \neq 0$ și $\sum_i dn_i^\alpha \neq 0$ ($\alpha = 1, 2$).

Cu aceste precizări, din (9.15) rezultă:

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0; \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}} = 0; \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \quad (9.16)$$

Din aceste egalități se obțin condițiile termodinamice ce determină starea de echilibru între fazele unui sistem izolat:

$$T^{(1)} = T^{(2)}; p^{(1)} = p^{(2)}; \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} (i = 1, c) \quad (9.17)$$

Condiția de echilibru între faze se enunță astfel:

Două sau mai multe faze ale unui sistem izolat sînt în echilibru dacă au aceeași temperatură și aceeași presiune iar potențialele chimice ale fiecărui component i în cele f faze sînt egale.

La starea de echilibru, temperatura și presiunea sînt constante. În acest caz, condiția de echilibru între faze este:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(f)} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (9.18)$$

Două sau mai multe faze, la T și p constante, sînt în echilibru dacă potențialele chimice ale fiecărui component i în cele f faze sînt egale:

De exemplu, pentru sistemul:



la T și p constante, condiția (9.18) se scrie:

$$\mu_{C_6H_6}^l = \mu_{C_6H_6}^v \quad (9.20)$$

9.2 Legea fazelor a lui Gibbs

Legea fazelor a lui Gibbs se referă la stabilirea numărului de variabile intensive independente, numite și *grade de libertate*, care pot varia între anumite limite astfel ca numărul fazelor și numărul constituenților din sistem să rămînă constante.

Numărul de variabile intensive reprezintă varianța sistemului pe care o vom nota cu l.

Pentru a găsi o relație între numărul fazelor, f, numărul total de componenți, c', distribuiți în cele f faze, numărul gradelor de libertate, l, și numărul de reacții, r, se apelează la teoria algebrică a sistemelor de ecuații liniare și anume:

Diferența dintre numărul total de variabile și numărul de ecuații din sistemul algebric reprezintă numărul de variabile independente. Dacă ne referim la un sistem termodinamic, aceste variabile independente sînt chiar gradele de libertate, l, ce pot lua valori arbitrare între anumite limite, fără a se modifica numărul fazelor sau numărul de componenți independenți.

Să stabilim, mai întâi, numărul total de variabile. Presupunem că în fiecare fază, f , există c' componenți cu fracțiile molare:

$$x_1^1, x_2^1, \dots, x_{c'}^1; x_1^2, x_2^2, \dots, x_{c'}^2; \dots; x_1^f, x_2^f, \dots, x_{c'}^f \quad (9.21)$$

Deoarece

$$\sum_i^{c'} x_i^\alpha = 1 (\alpha = 1, 2, \dots, f) \quad (9.22)$$

rezultă că compoziția fiecărei faze este complet determinată dacă se cunosc $(c'-1)$ fracții molare. Pentru cele f faze, numărul total de variabile, luînd în considerație și T și p , este:

$$f(c' - 1) + 2 \quad (9.23)$$

Pentru a găsi numărul de ecuații, luăm în considerație condiția de echilibru între faze: la echilibru potențialele chimice ale fiecărui component în cele f faze sînt egale (v. 9.18). Deci:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2; \mu_1^1 = \mu_1^3; \dots; \mu_1^1 = \mu_1^f \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2; \mu_2^1 = \mu_2^3; \dots; \mu_2^1 = \mu_2^f \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_{c'}^1 &= \mu_{c'}^2; \mu_{c'}^1 = \mu_{c'}^3; \dots; \mu_{c'}^1 = \mu_{c'}^f \end{aligned}$$

Pentru fiecare component există $(f-1)$ ecuații. Pentru c' componenți, numărul de ecuații este:

$$c'(f - 1) \quad (9.24)$$

Pe de altă parte, dacă în sistem se mai realizează și r reacții chimice atunci la echilibru, conform cu (7.78), avem:

$$A_p = 0, p = \overline{1, r}$$

și, deci, se mai adaugă încă r ecuații. În acest caz, numărul total de ecuații este:

$$c'(f - 1) + r \quad (9.25)$$

Dacă din (9.23) scădem (9.25) se obține tocmai numărul de variabile independente sau numărul gradelor de libertate:

$$\begin{aligned} f(c' - 1) + 2 - c'(f - 1) - r &= 1 \\ 1 &= c' - f + 2 - r = c - f + 2 \end{aligned} \quad (9.26)$$

Această ecuație exprimă legea fazelor a lui Gibbs.

În ecuația (9.26), c reprezintă numărul de componenți liniar independenți dat de ecuația $c = c' - r$. Dacă în sistem nu au loc reacții chimice atunci, $c = c'$.

Exemplu. Reacția de hidrogenare a stirenului la etilbenzen poate avea loc numai în fază de vapori sau în amestecul heterogen lichid - vapori. În aceste două cazuri avem:

Dacă $f = 1$ atunci, în acord cu (9.26), $l = c' - f + 2 - r = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$. Cele trei grade de libertate sînt T , p și compoziția. La starea de echilibru acestea pot varia între anumite limite fără să apară o nouă fază sau să dispară faza de vapori sau fără să dispară un component sau să apară un nou component.

Dacă $f = 2$ atunci $l = 2$. Cele două grade de libertate sînt T și p .

În continuare, vom aplica legea fazelor la studiul echilibrului fizic între faze.

9.3 Echilibrul între faze în sisteme monocomponente

În sisteme monocomponente, în care nu au loc reacții chimice, pot exista următoarele trei cazuri:

1. Sistemul are o singură fază (vapori sau solid)

În acord cu (9.26), numărul gradelor de libertate este:

$$l = c - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

adică sistemul este bivariant sau varianța sistemului este 2. Cele două grade de libertate, temperatura și presiunea, pot lua valori arbitrare între anumite limite fără să dispară faza respectivă sau să apară o nouă fază.

Dacă reprezentăm presiunea în funcție de temperatură se obține o curbă închisă ce delimitează un domeniu D (fig. 9.2).

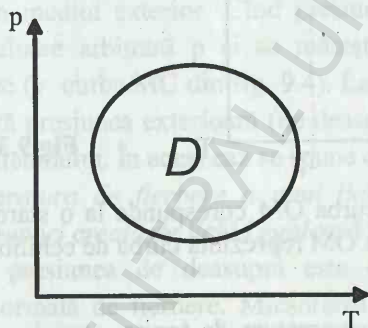


Fig. 9.2

Faza respectivă există dacă T și p iau valori diferite din interiorul domeniului D . Fiecare pereche (T, p) , din interiorul domeniului, determină univoc celelalte variabile intensive ale acestui sistem monocomponent. Într-adevăr, ecuația de stare $f(T, p, V_m) = 0$ arată că două variabile independente determină univoc pe cea de-a treia. În cazul nostru cele două variabile independente, T și p , determină valoarea volumului molar, $V_m = RT/p$. De exemplu, dacă $T = 400\text{K}$ iar $p = 20\text{atm}$ atunci, pentru un gaz perfect, $V_m = 1,68\text{dm}^3$. Pentru alte perechi (T, p) din interiorul domeniului D , volumul molar are alte valori. La perechi de valori (T, p) din afara domeniului D , faza gazoasă dispare.

2. Sistemul are două faze (solid - vapori, solid - lichid, lichid - vapori)

Conform cu (9.26), numărul gradelor de libertate este:

$$l = c - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

În acest caz spunem că sistemul este monovariant. Se poate fixa arbitrar fie temperatura fie presiunea, dar la valori la care numărul fazelor rămâne constant.

La fiecare temperatură fixată corespunde o presiune de vapori și la fiecare presiune fixată corespunde o temperatură de echilibru.

De exemplu, o substanță solidă se găsește în echilibru cu vaporii săi la orice temperatură cuprinsă între 0K și temperatura de topire T_t . În acest interval de temperatură, la fiecare valoare a temperaturii corespunde o presiune de vapori a substanței, pentru o anumită presiune exterioară constantă (fig. 9.3).

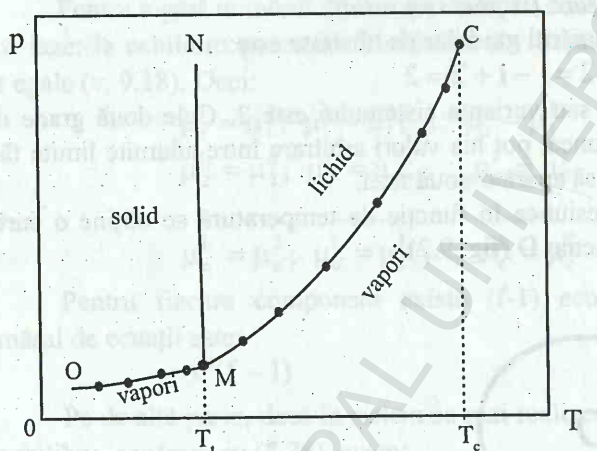


Fig 9.3

Orice punct figurativ de pe curba OM corespunde la o stare de echilibru între cele două faze (S-V). Deci, curba OM reprezintă curba de echilibru S-V, unde

$$\mu^S = \mu^V \quad (9.27)$$

Dacă temperatura a depășit temperatura de topire, atunci a dispărut faza solidă și a apărut faza lichidă, care este în echilibru cu faza de vapori. În acest caz, pentru orice temperatură cuprinsă între T_t și temperatura critică T_c , corespunde o presiune de vapori la o presiune exterioară constantă. Orice punct figurativ de pe curba MC corespunde la o stare de echilibru între cele două faze unde, $\mu^L = \mu^V$.

Mai mult, fiecare punct al acestei curbe MC determină temperatura și presiunea ambelor faze în echilibru. Există un echilibru și între faza solidă și faza lichidă, corespunzător curbei MN.

3. Sistemul prezintă cele trei faze (stări) de agregare

Aplicînd (9.26) găsim:

$$l = c - f + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

adică varianța sistemului este zero sau sistemul este invariant. Nu se poate fixa arbitrar nici T și nici p . Există o singură pereche de valori (T , p), determinate experimental, pentru care cele trei faze sînt în echilibru (punctul M din fig. 9.3).

Punctul în care cele trei faze S, L, V sînt în echilibru se numește punct triplu.

Pentru apă, coexistența celor trei faze se realizează la $t=0,0076^{\circ}\text{C}$ cînd presiunea vaporilor este $p=4,6\text{mm Hg}$, la presiunea atmosferică $p_0=760\text{ mmHg}$.

Vom discuta cele trei curbe de echilibru cu ajutorul ecuației Clausius-Clapeyron.

9.4 Ecuația lui Clausius - Clapeyron

9.4.1 Curba de echilibru L-V pentru sisteme monocomponente

Considerăm un sistem monocomponent a cărui fază lichidă este în echilibru cu faza de vapori (L-V). În acest caz varianța sistemului este:

$$l = c - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Deci, sistemul este monovariant, are un singur grad de libertate. Într-adevăr, la o anumită temperatură, presiunea de vapori de deasupra lichidului are o valoare bine determinată la o presiune impusă, de exemplu presiunea atmosferică.

Vaporizarea unui lichid este un proces fizic care se realizează cu consum de energie din mediul exterior. Cînd presiunea de deasupra lichidului pur este fixată la o valoare arbitrară p și se mărește temperatura lichidului, presiunea vaporilor crește (v. curba MC din fig. 9.4). La o anumită temperatură, presiunea de vapori egalează presiunea exterioară (de deasupra) și vaporizarea se generalizează în toată masa lichidului. În acest caz se spune că lichidul fierbe.

Temperatura de fierbere a unui lichid reprezintă temperatura la care presiunea de vapori creată de lichid egalează presiunea de deasupra acestuia.

Dacă presiunea de deasupra este chiar presiunea atmosferică, avem temperatura normală de fierbere. Micșorarea presiunii de deasupra lichidului va cauza coborîrea temperaturii de fierbere. Dimpotrivă, mărirea presiunii va conduce, evident, la o creștere a temperaturii de fierbere.

În continuare, ne propunem să stabilim expresia analitică ce redă dependența dintre presiunea de vapori și temperatură.

Să reluăm separat curba MC din figura 9.3. Așa cum am spus, această curbă reprezintă curba de echilibru dintre faza lichidă și faza de vapori ce corespunde condiției $\mu^L = \mu^V$ (fig. 9.4). Deoarece ne referim la un component pur rezultă că potențialul componentului va fi funcție numai de T și p . Deci, la echilibru:

$$\mu^L(T, p) = \mu^V(T, p) \quad (9.28)$$

La o variație a temperaturii cu dT corespunde o variație dp , după care se stabilește imediat echilibrul între cele două faze. La aceste variații corespund variațiile elementare ale potențialelor chimice ale componentului respectiv pentru cele două faze. Deci,

$$d\mu^L(T, p) = d\mu^V(T, p) \quad (9.29)$$

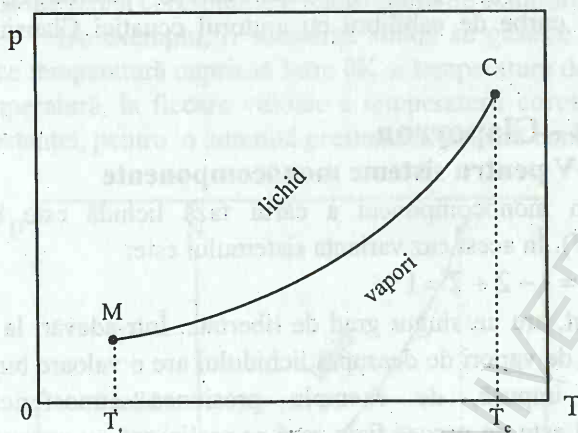


Fig. 9.4

Variațiile elementare, din (9.29), sînt date de diferențialele totale:

$$d\mu^L = \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial p} \right)_T dp \quad (9.30)$$

și

$$d\mu^V = \left(\frac{\partial \mu^V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^V}{\partial p} \right)_T dp \quad (9.31)$$

Conform cu (9.29) avem:

$$\left(\frac{\partial \mu^L}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu^V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu^V}{\partial p} \right)_T dp \quad (9.32)$$

Însă, în acord cu (8.28) și (8.30), pentru un component pur avem:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial T} \right)_p &= -S_m^{0L}; & \left(\frac{\partial \mu^V}{\partial T} \right)_p &= -S_m^{0V}; \\ \left(\frac{\partial \mu^L}{\partial p} \right)_T &= V_m^{0L}; & \left(\frac{\partial \mu^V}{\partial p} \right)_T &= V_m^{0V} \end{aligned} \quad (9.33)$$

Cu notațiile (9.33), egalitatea (9.32) devine:

$$-S_m^{0L} dT + V_m^{0L} dp = -S_m^{0V} dT + V_m^{0V} dp \quad (9.34)$$

sau

$$(S_m^{0V} - S_m^{0L})dT = (V_m^{0V} - V_m^{0L})dp \quad (9.35)$$

de unde

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^{0V} - S_m^{0L}}{V_m^{0V} - V_m^{0L}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} S_m^0}{V_m^{0V} - V_m^{0L}} \quad (9.36)$$

Diferența $S_m^{0V} - S_m^{0L} = \Delta_{\text{vap}} S_m^0$ reprezintă entropia molară de tranziție $L \rightarrow V$ și, conform cu (6.65), aceasta este:

$$\Delta_{\text{vap}} S_m^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{T} \quad (9.37)$$

Cu (9.37) ecuația (9.36) devine:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{T(V_m^{0V} - V_m^{0L})} \quad (9.38)$$

unde $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ reprezintă entalpia molară de vaporizare sau căldura latentă molară de vaporizare, V_m^{0V} este volumul molar al componentului în stare gazoasă, iar V_m^{0L} volumul molar al aceluiași component în faza lichidă.

Ecuația (9.38) reprezintă *ecuația lui Clapeyron*. Pentru a integra această ecuație, Clausius face următoarele aproximații:

- deoarece $V_m^{0V} \gg V_m^{0L}$ atunci, $V_m^{0V} - V_m^{0L} \cong V_m^{0V}$ iar (9.38) ia forma:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{TV_m^{0V}} \quad (9.39)$$

- se presupune că vaporii (care sînt în echilibru cu lichidul) se supun ecuației de stare a gazelor perfecte (1.27).

$$V_m^{0V} = \frac{RT}{p}$$

Cu aceste aproximații, (9.39) devine:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT^2} p \quad (9.40)$$

sau

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT^2} \quad (9.41)$$

Această egalitate exprimă ecuația analitică care arată că presiunea p , a vaporilor unui lichid aflat în echilibru cu aceștia, variază exponențial cu

temperatura. Deoarece $\Delta_{\text{vap}} H_m^0 > 0$, rezultă că $\frac{d \ln p}{dT} > 0$, adică presiunea de vapori crește când T crește. Temperatura maximă la care se poate măsura presiunea vaporilor în echilibru cu lichidul este temperatura critică deoarece la $T > T_c$ starea lichidă nu mai există. La T_c , $\Delta_{\text{vap}} H_m^0 = 0$. Limita inferioară a temperaturii la care lichidul este în echilibru cu vaporii săi este temperatura punctului de topire, T_i (fig. 9.4), când $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ are valoarea maximă.

Ecuția (9.41) poate fi integrată dacă se presupune că $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ rămîne constantă pe întreg intervalul de temperatură considerat (aproximația este destul de drastică). Deci, prin integrare se obține:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT} + A \quad (9.42)$$

unde A este constanta de integrare independentă de T .

Reprezentarea $\ln p = f(1/T)$ duce la o linie dreaptă de pantă negativă (fig. 9.5).

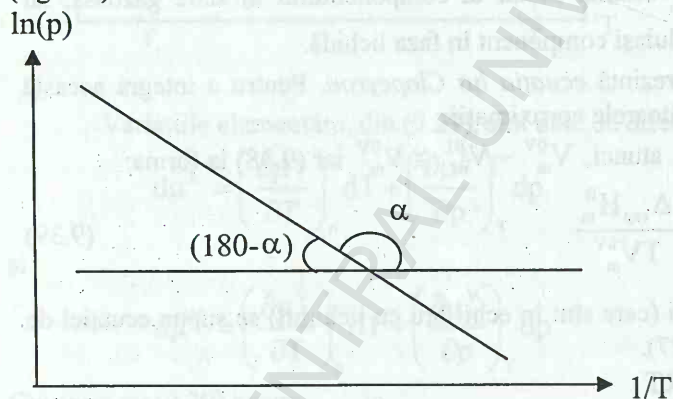


Fig. 9.5

Din panta drepte se calculează $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$. Într-adevăr,

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg}(180 - \alpha) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{R}$$

Integrarea ecuației (9.41) între limitele p_1 și p_2 și respectiv T_1 și T_2 conduce la expresia:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (9.43)$$

Ecuatiile (9.42) și (9.43) permit calculul entalpiei molare de vaporizare, $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ (cu presupunerea că $\Delta_{\text{vap}} H_m^0 = \text{const.}$ în intervalul $T_1 \div T_2$) dacă se cunosc numai două perechi de valori (p_1, T_1) și (p_2, T_2). Invers, dacă se cunoaște $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ și p_1 referitoare la T_1 , se poate calcula presiunea p_2 la T_2 .

Să revenim la (9.42). Raportul:

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{T} = \Delta_{\text{vap}} S_m^0 \quad (9.44)$$

reprezintă entropia molară de vaporizare.

Trouton (1884), experimental, găsește că entropia molară de vaporizare, la temperatura de fierbere, este aproximativ constantă pentru multe lichide și anume $\Delta_{\text{vap}} S_m^0 \approx 82 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Această valoare este destul de apropiată de cea reală dar numai pentru lichide nepolare.

9.4.2 Ecuatii empirice ale presiunii de vapori

În practică, de foarte multe ori, este necesară cunoașterea presiunii de vapori la o anumită temperatură. Dacă în (9.42) se introduce notația:

$(\Delta_{\text{vap}} H_m^0 / R) = B$, se obține:

$$\ln p = A - B/T \quad (9.45)$$

Cunoscând două perechi de valori pentru p și T , se pot determina constantele A și B . Deoarece s-a presupus că entalpia de vaporizare $\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ rămâne constantă în intervalul de temperatură considerat, este evident că ecuația (9.45), obținută din (9.42), nu este valabilă pe un interval mare de temperatură.

Experimental, se observă abateri sistematice la toate substanțele, cu excepția celor cu puncte de fierbere foarte scăzute. Luând în considerație neajunsurile de mai sus, *Antoine propune următoarea ecuație empirică*,

$$\ln p = A - \frac{B}{T + C} \quad (9.46)$$

în care A , B și C sînt constante empirice; mai mult, constanta C are o valoare mai mică decît 273K. Ecuația (9.46) redă datele experimentale cu foarte bună aproximație pentru toate substanțele, de la punctul triplu pînă la temperatura corespunzătoare temperaturii reduse, $\tau = T/T_c = 0,75$.

Constantele A , B și C se pot calcula cunoscînd trei perechi de valori pentru p și T , cuprinse pe întreg intervalul de temperatură și presiune. Odată determinate aceste constante, se poate cunoaște presiunea de vapori a lichidului la orice temperatură, sau punctul de fierbere la o anumită presiune situată între limitele extreme ale lui p și T pentru care s-au găsit constantele A , B și C . De asemenea, cu (9.46) se pot calcula și entalpiile de vaporizare la o anumită presiune și temperatura.

O ecuație modificată este:

$$\ln p = A + DT - \frac{B}{T+C} \quad (9.46)$$

Alte ecuații empirice ale presiunii de vapori, mai exacte, sînt:

- *Ecuția lui Riedel:*

$$\ln p = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (9.47)$$

- *Ecuția Harlecher-Braun:*

$$\ln p = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{Dp}{T^2} \quad (9.48)$$

Ambele ecuații, (9.47) și (9.48), sînt valabile de la presiuni joase pînă la presiunea critică.

- *Ecuția Șchiopu-Aelenei (Iași):*

$$\ln p = A - \frac{B}{T} - C \ln T + D(T - T_i)^3 \quad (9.49)$$

Această ecuație a fost verificată pentru calcularea presiunii de vapori a apei în intervalul de temperatură 273-647K.

9.4.3 Echilibrul solid-vapori (S-V)

În cazul echilibrului solid-vapori (sublimare) se aplică exact ecuația Clausius- Clapeyron, deoarece $V_m^V \gg V_m^S$. Deci,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^0}{RT^2} p \quad (9.50)$$

unde

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^0 = H_m^{0V} - H_m^{0S} \quad (9.51)$$

reprezintă entalpia molară de sublimare. Ecuția (9.50) prin integrare conduce la ecuația:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^0}{RT} + A \quad (9.52)$$

9.4.4 Echilibrul solid-lichid (S-L) (Echilibrul de topire)

Variația entalpiei molare la tranziția S-L:

$$\Delta_{\text{top}} H_m^0 = H_m^{0L} - H_m^{0S} \quad (9.53)$$

reprezintă entalpia molară de topire (căldură latentă de topire) care se definește ca fiind energia necesară, sub forma de căldură, unui mol de substanță de a trece din stare solidă în stare lichidă, la T și p constante. Și în cazul echilibrului S-L se aplică ecuația lui Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{top}} H_m^0}{T \Delta V_m} \quad (9.54)$$

unde $\Delta V_m = V_m^{OL} - V_m^{OS}$ este variația de volum în tranziția S-L. Deoarece ΔV_m este foarte mic, rezultă că dp/dT este foarte mare și, deci, în reprezentarea $p = f(T)$ se obține, în cazul topirii, o linie aproape verticală (v. fig. 9.6).

Este evident că între $\Delta_{top} H_m^0$, $\Delta_{sub} H_m^0$ și $\Delta_{vap} H_m^0$ există relația:

$$\Delta_{sub} H_m^0 = \Delta_{top} H_m^0 + \Delta_{vap} H_m^0 \quad (9.55)$$

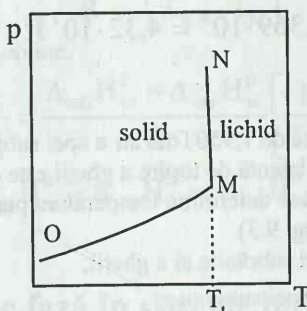


Fig. 9.6

Aplicația 9.1

Pentru benzen se dau următoarele date privind echilibrul L-V:

T(K)	300	353,3
p(Torr)	100	760

Să se calculeze:

- presiunea de vapori a benzenului la $T=320K$.
- entalpia molară de vaporizare, $\Delta_{vap} H_m^0$.
- căldura necesară pentru a evapora 100kg benzen la T_i .

Rezolvare

- Aplicăm ecuația integrală a lui Clausius-Clapeyron, (9.42)

$$\ln p = -\frac{\Delta_{vap} H_m^0}{RT} + A$$

În calcule este mult mai comod să se utilizeze (9.45):

$$\ln p = -\frac{B}{T} + A$$

Avînd două perechi de valori (p , T), cu ajutorul (9.45) se formează un sistem de două ecuații cu două necunoscute în A și B :

$$\ln 100 = -\frac{B}{300} + A \quad (a)$$

$$\ln 760 = -\frac{B}{353} + A \quad (b)$$

Prin scădere membru cu membru rezultă:

$$\ln \frac{760}{100} = -B \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{300} \right) \Rightarrow B = 4052,46$$

Introducând valoarea constantei B în una din ecuațiile (a) sau (b) aflăm constanta A = 18,11. Cu valorile constantelor A și B, din (9.45) se determină presiunea de vapori la T = 320K:

$$\ln p = -\frac{4052,46}{320} + 18,11 \Rightarrow p = 231,84 \text{ mmHg}$$

$$b) B = \Delta_{\text{vap}} H_m^0 / R \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m^0 = 3,369 \cdot 10^4 \text{ J/mol.}$$

$$c) Q = n_{\text{C}_6\text{H}_6} \Delta_{\text{vap}} H_m^0 = 1282,05 \cdot 3,369 \cdot 10^4 = 4,32 \cdot 10^7 \text{ J.}$$

Aplicația 9.2

Presiunea de vapori a gheții la -10°C este de 1,950 Torr iar a apei subrăcite la aceeași temperatură este de 2,149 Torr. Căldura latentă de topire a gheții este de 6007 J/mol și se consideră invariabilă cu temperatura. Să se determine temperatura punctului triplu al apei.

Rezolvare (Se va urmări diagrama din fig. 9.3)

Notății: $T_L = 263\text{K}$ este temperatura apei subrăcite și a gheții;

p_L este presiunea de vapori a apei subrăcite;

T_{tr} este temperatura punctului triplu;

p_{tr} este presiunea de vapori la punctul triplu (este unică pentru un sistem);

p_s este presiunea de sublimare a gheții la -10°C;

$\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ este entalpia de vaporizare, care este unică și la T_L și la T_{tr} .

Se va aplica ecuația Clausius-Clapeyron pentru perechile de variabile:

$$\begin{cases} p_L - T_L \text{ (corespunde apei subracite)} \\ p_{tr} - T_{tr} \text{ (corespunde punctului triplu)} \end{cases}$$

și

$$\begin{cases} p_s - T_L \text{ (} T_L = T_s = 263\text{K)} \\ p_{tr} - T_{tr} \end{cases}$$

Deci, vom scrie patru ecuații Clausius-Clapeyron:

$$\ln p_L = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT_L} + C$$

$$\ln p_{tr} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT_{tr}} + C$$

de unde

$$\ln \frac{p_L}{p_{tr}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{R} \left[\frac{1}{T_{tr}} - \frac{1}{T_L} \right] \quad (a)$$

Corespunzător, pentru perechea cealaltă de variabile:

$$\ln p_s = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^0}{RT_L} + C_1$$

$$\ln p_{\text{tr}} = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^0}{RT_{\text{tr}}} + C_1$$

Procedînd ca mai sus avem:

$$\ln \frac{p_s}{p_{\text{tr}}} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^0}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{tr}}} - \frac{1}{T_L} \right] \quad (\text{b})$$

Din (2), scăzînd (1), se obţine:

$$\ln \frac{p_s}{p_L} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^0 - \Delta_{\text{vap}} H_m^0}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{tr}}} - \frac{1}{T_L} \right] \quad (\text{c})$$

Conform cu (9.55), $\Delta_{\text{sub}} H_m^0 - \Delta_{\text{vap}} H_m^0 = \Delta_{\text{top}} H_m^0$. Înlocuind toate datele în (c) se obţine $T_{\text{tr}} = 273,09\text{K}$.

9.5 Echilibrul de fază în sisteme bicomponente

9.5.1 Presiunea de vapori a soluţiilor perfecte. Legea lui Raoult

Aşa cum s-a arătat, o soluţie este perfectă dacă potenţialul chimic al oricărui component variază liniar cu $\ln x_i$ pe întreg domeniul concentraţiei, dreapta fiind de pantă RT (vezi 8.47).

Pentru început, să considerăm o soluţie binară perfectă L-L, care este în echilibru cu vaporii săi. Să notăm cu 1 componentul cel mai volatil şi cu 2 cel de-al doilea component. Desigur, echilibrul între cele două faze, soluţie-vapori (s-v) se realizează cînd potenţialele chimice ale fiecărui component din ambele faze sînt egale. Deci,

$$\mu_1^s = \mu_1^v \quad (9.56)$$

$$\mu_2^s = \mu_2^v \quad (9.57)$$

sau, în general

$$\mu_i^s = \mu_i^v \quad (i = 1, 2) \quad (9.58)$$

Dacă vaporii se supun ecuaţiei de stare a gazelor perfecte iar soluţia are, de asemenea, o comportare perfectă, avem:

$$\mu_i^s = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \quad (9.59)$$

şi

$$\mu_i^v = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln(p_i / p_0) \quad (9.60)$$

Cu (9.59) şi (9.60), ecuaţia (9.58) devine:

$$\mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln(p_i / p_0) \quad (9.61)$$

Regrupînd se obţine:

$$\ln\left(\frac{p_i}{p_0 x_i}\right) = \frac{\mu_{i(T,p)}^0 - \mu_{i(T,p_0)}^0}{RT} \quad (9.62)$$

La orice temperatură, T , cuprinsă între T_{top} și T_f și presiunea p a sistemului, raportul din membrul drept pentru componentul i este constant și deci,

$$\frac{p_i}{p_0 x_i} = k_i \quad (9.63)$$

Pentru oricare $x_i \rightarrow 1 \Rightarrow p_i \rightarrow p_i^0$, unde p_i^0 reprezintă presiunea de vapori a componentului i pur. În acord cu (9.63), pe măsură ce fracția molară, x_i , a componentului i din soluție crește, presiunea parțială, p_i , a aceluiași component i de deasupra soluției crește, astfel că raportul (9.63) rămîne mereu constant. Cînd

$x_i = 1 \Rightarrow p_i = p_i^0 \Rightarrow \frac{p_i}{p_0} = \frac{p_i^0}{p_0}$. Cu aceasta, din (9.63) avem:

$$k_i = \frac{p_i^0}{p_0} \quad (9.64)$$

Înlocuind (9.64) în (9.63) obținem:

$$\frac{p_i}{p_0 x_i} = \frac{p_i^0}{p_0}$$

sau

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (9.65)$$

Pentru cei doi componenți ai soluției rezultă:

$$p_1 = x_1 p_1^0 \text{ și } p_2 = x_2 p_2^0 \quad (9.66)$$

Ecuția (9.65) este una dintre ecuațiile ce exprimă legea lui Raoult care se enunță astfel:

Presiunea parțială a fiecărui component i de deasupra soluției este egală cu produsul dintre fracția molară x_i a componentului i din soluție și presiunea de vapori p_i^0 a componentului i pur, la aceeași temperatură și presiune ca și a soluției.

Presiunea totală realizată de cei doi componenți deasupra soluției este dată de suma presiunilor parțiale, adică

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0 = p_1^0 + x_2 (p_2^0 - p_1^0) \quad (9.67)$$

Luînd în considerație (9.67), în fig. (9.7), s-au reprezentat presiunile parțiale și presiunea totală în funcție de compoziția x_2 .

Dacă dorim să aflăm presiunile parțiale ale componenților și presiunea totală de deasupra soluției, la o anumită compoziție x_2 , se ridică de pe abscisă o paralelă la ordonată ce va intersecta dreptele p_1 , p_2 și p . În punctele respective se citesc presiunile corespunzătoare.

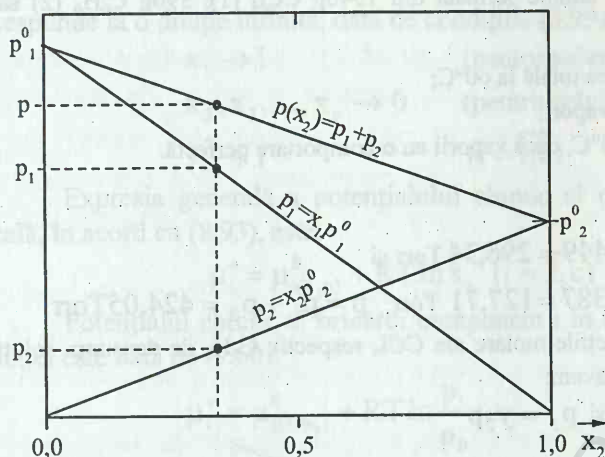


Fig. 9.7

Dacă ne referim la o soluție cu (c-1) componenți, dizolvați în componentul 1 ce joacă rolul de solvent, atunci prima ecuație din (9.66) poate fi scrisă și astfel:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = x_1 = 1 - \sum_{i=2}^c x_i = \frac{p_1^0}{p_1^0} - \sum_{i=2}^c x_i$$

de unde,

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = \sum_{i=2}^c x_i \quad (9.68)$$

Ecuația (9.68) constituie o altă formă de exprimare a legii lui Raoult.

Aceasta arată că: *scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului este egală cu suma fracțiilor molare ale substanțelor greu volatile dizolvate.*

Conform cu (9.68), scăderea presiunii de vapori a solventului ar fi independentă de natura substanțelor dizolvate, fiind funcție numai de fracțiile molare ale acestora. Vom vedea că, în cazul soluțiilor reale, ecuația (9.68) nu mai este valabilă deoarece scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului depinde de natura interacțiunilor solvent - solvit. În cazul soluțiilor de electroliți, scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului depinde nu de fracția molară a solviților ci de fracțiile molare ale ionilor și de coeficienții de activitate.

În concluzie, sînt două ecuații ce exprimă legea lui Raoult: (9.65) și (9.68).

În cazul soluțiilor perfecte aceste ecuații sînt valabile pentru oricare dintre componenții soluției, deoarece oricare component i poate juca rolul de solvent.

Aplicația 9.3

O soluție de CCl_4 (1) și C_6H_6 (2) poate fi considerată o soluție perfectă. La 60°C și $p_0 = 1 \text{ atm}$, presiunile de vapori ale componentilor puri sînt $p_{\text{CCl}_4}^0 = 449 \text{ Torr}$ și

$p_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 = 387 \text{ Torr}$. Pentru o soluție formată din 1540g CCl_4 (1), 390g C_6H_6 (2) să se calculeze:

- presiunile parțiale și presiunea totală la 60°C ;
- fracțiile molare ale fazei de vapori;
- masa unui m^3 de vapori la 60°C , dacă vaporii au o comportare perfectă.

Rezolvare

a) Conform cu (9.65) rezultă:

$$p_1 = x_1 p_1^0 = 0,66 \cdot 449 = 296,34 \text{ Torr și}$$

$$p_2 = x_2 p_2^0 = 0,33 \cdot 387 = 127,71 \text{ Torr; } p = p_1 + p_2 = 424,05 \text{ Torr}$$

b) Dacă y_1 și y_2 reprezintă fracțiile molare ale CCl_4 respectiv C_6H_6 de deasupra soluției, atunci conform legii lui Dalton avem:

$$p_1 = y_1 p \text{ și } p_2 = y_2 p$$

de unde,

$$y_1 = 296,34 / 424,05 = 0,7 \text{ și } y_2 = 127,71 / 424,06 = 0,3$$

$$\text{c) } pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow m = \frac{p \bar{M}}{RT}; p = 424,05 \cdot 133,33 = 5,65 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$$

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 = 0,66 \cdot 154 + 0,33 \cdot 78 = 127,38 \text{ g} = 0,12738 \text{ kg/mol}$$

$$m = \frac{5,65 \cdot 10^4 \cdot 0,12738}{8,314 \cdot 333} = 2,6 \text{ kg/m}^3$$

Aplicația 9.4

Dacă Cl-benzenul (1) și Br-benzenul (2) formează o soluție perfectă, să se calculeze:

- compoziția fazei lichide a soluției care la $p=760 \text{ Torr}$ are $T_f=137^\circ\text{C}$.
- compoziția vaporilor în echilibru cu soluția la temperatura normală de fierbere, $T_f=137^\circ\text{C}$. La această temperatură, $p_1^0=863 \text{ mmHg}$ și $p_2^0=453 \text{ mmHg}$.

Rezolvare

a) Introducând presiunile componentelor puri în (9.62) avem:

$$p = p_1^0 + x_2 (p_2^0 - p_1^0) = 760 \Rightarrow x_2 = 0,25 \text{ și } x_1 = 0,75$$

$$\text{b) } p_1 = x_1 p_1^0 = 0,75 \cdot 863 = 647,25$$

$$p_2 = x_2 p_2^0 = 0,25 \cdot 453 = 113,25$$

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{647,25}{760} = 0,85; \quad y_2 = \frac{113,25}{760} = 0,15.$$

9.5.2 Legea lui Raoult și Henry pentru soluții ideale

În continuare, ne vom referi la soluții care nu au o comportare perfectă dar, care se comportă ideal numai la diluții mari. Din categoria acestora fac parte

soluțiile L-L, L-G și L-S. În acest caz s-a luat ca stare de referință starea ce corespunde la o diluție infinită, dată de condițiile (8.99), (8.100) și (8.101):

$$x_1 \rightarrow 1 \quad (\text{pentru solvent})$$

$$x_2, x_3, \dots, x_c \rightarrow 0 \quad (\text{pentru solviți})$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad (i = \overline{1, c})$$

Expresia generală a potențialului chimic al componentului i din soluția ideală, în acord cu (8.93), este:

$$\mu_i^s = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \quad (i = \overline{2, c}) \quad (9.69)$$

Potențialul chimic al oricărui component i în stare de vapori, de deasupra soluției este dată de (9.60):

$$\mu_i^v = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$$

La echilibru, din (9.69) și (9.60), rezultă:

$$\ln \left(\frac{p_i}{p_0 x_i} \right) = \frac{\mu_{i(T,p)}^0 - \mu_{i(T,p_0)}^0}{RT} \quad (9.70)$$

Membrul drept fiind constant și adimensional regăsim (9.63):

$$\frac{p_i}{p_0 x_i} = k_i$$

sau

$$\frac{p_i}{x_i} = p_0 k_i = k_{Hi} \quad (9.71)$$

Constanta k_i , dată de (9.63), este adimensională dar, în acord cu (9.71), k_{Hi} are dimensiunea unei presiuni. Cu această precizare, din (9.71) avem:

$$p_i = x_i k_{Hi} \quad (9.72)$$

Pentru solvent, când $x_1 \rightarrow 1 \Rightarrow p_1 \rightarrow p_1^0$. Când $x_1 = 1 \Rightarrow p_1 = p_1^0 = k_{Hi}$ și (9.72) devine:

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (\text{solvent}) \quad (9.73)$$

Ecuția (9.73) este identică cu ecuația (9.65) care exprimă legea lui Raoult pentru soluții perfecte în care oricare dintre componenți poate juca rolul de solvent (când $x_i \rightarrow 1$). Rezultă că, în general, legea lui Raoult este valabilă numai pentru solvent.

Pentru solviți rămîne valabilă ecuația generală (9.72):

$$p_i = x_i k_{Hi} \quad (\text{cu } i = \overline{2, c}) \quad (9.74)$$

Ecuția (9.74) exprimă legea lui Henry și arată că :

Presiunea de vapori, p_i , de deasupra soluției a substanței dizolvate este proporțională cu fracția molară respectivă, x_i , din soluție.

Constanta de proporționalitate, k_{Hi} , se numește constanta Henry și depinde de perechea solvit-solvent, de temperatură, presiune și tocmai din acest motiv $k_{Hi} \neq p_i^0$ ($i = 2, c$). Asta înseamnă că valoarea constantei Henry, k_{Hi} , a componentului i , pentru soluția formată din componentii i și j , este diferită de valoarea constantei Henry a aceluiași component i , k'_{Hi} pentru soluția formată din componentii i și l .

Semnificația legilor Raoult și Henry este redată în fig. 9.8, în care s-a considerat o soluție L-L foarte diluată ($x_1 \rightarrow 0$). Experimental, se constată că în domeniul concentrațiilor mici, presiunile celor doi componenți, p_1 și p_2 , sînt date de ecuația lui Henry (9.74) (fig.9.8).

În domeniul D_1 , care corespunde soluțiilor diluate în component 2 ($x_1 \rightarrow 1$, $x_2 \rightarrow 0$), pentru componentul 1 se poate scrie legea liniară a lui Raoult (9.65):

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

în timp ce, pentru componentul 2, se poate scrie legea liniară a lui Henry (9.74):

$$p_2 = x_2 k_{H2}$$

Invers, în domeniul D_2 , care corespunde soluțiilor diluate în component 1 ($x_2 \rightarrow 1$ și $x_1 \rightarrow 0$), pentru componentul 2 se poate aplica legea lui Raoult, $p_2 = x_2 p_2^0$, iar pentru componentul 1 se aplică legea lui Henry $p_1 = x_1 k_{H1}$. Este evident că în cazul soluțiilor perfecte cele două legi sînt identice.

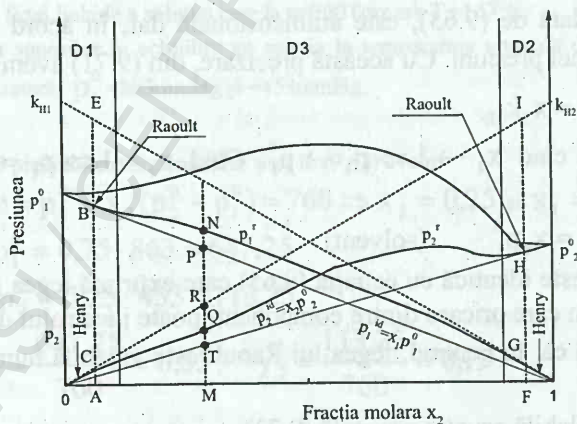


Fig. 9.8.

În domeniul D₃ soluția prezintă abateri pozitive de la idealitate. Desigur, sînt și soluții care prezintă abateri negative. (fig. 9.9). Și în acest caz se constată valabilitatea legilor Raoult și Henry (fig. 9.8 și 9.9).

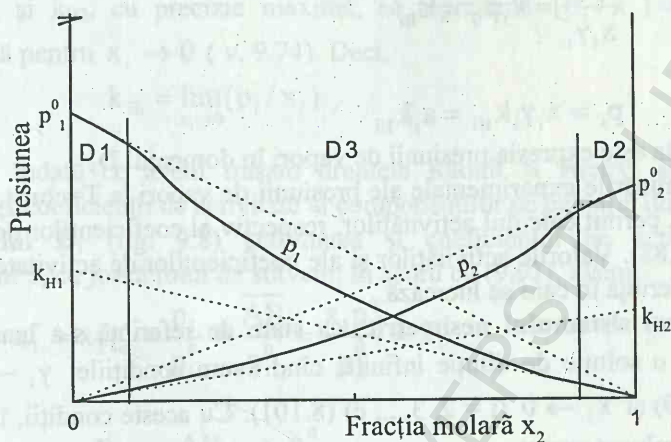


Fig.9.9

9.5.3 Presiunea de vapori a soluțiilor lichide reale

În cazul soluțiilor reale (domeniul D₃ din fig. 9.8 sau 9.9), presiunile parțiale nu mai pot fi exprimate prin ecuațiile (9.65) sau mai general prin (9.74), care redau o dependență liniară între presiunea parțială și fracția molară a componentului i din soluție.

Într-adevăr, pentru componentul i din soluția reală care este în echilibru cu vaporii săi, avem ecuația (8.96):

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i \gamma_i$$

iar pentru faza de vapori, ecuația (8.44):

$$\mu_i^{id} = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right)$$

dacă amestecul de vapori are o comportare ideală. Dacă amestecul de vapori are o comportare reală, atunci potențialul chimic al componentului i de deasupra soluției este dat de (8.71):

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{p_0} \right)$$

Presupunînd că amestecul de vapori se comportă ideal, atunci, luînd în considerație (8.96) și (8.44), la echilibru avem:

$$\mu_{i(T,p)}^0 - \mu_{i(T,p_0)}^0 = RT \ln \left(\frac{p_i/p_0}{x_i \gamma_i} \right) \quad (9.87)$$

Notăm $\frac{p_i}{p_0 x_i \gamma_i} = k_i$ (adimensional), de unde

$$\frac{p_i}{x_i \gamma_i} = k_i p_0 = k_{Hi}$$

sau

$$p_i = x_i \gamma_i k_{Hi} = a_i k_{Hi} \quad (9.88)$$

Aceasta este expresia presiunii de vapori în domeniul D_3

Determinările experimentale ale presiunii de vapori la $T = \text{const.}$, în funcție de compoziție, permit calculul activităților, respectiv al coeficienților de activitate, conform cu (9.88). Valorile activităților și ale coeficienților de activitate depind de sistemul de referință în care se lucrează.

În cazul sistemului nesimetric, ca stare de referință s-a luat starea ce corespunde la o soluție de diluție infinită, cînd avem condițiile: $\gamma_i \rightarrow 1$ (8.99), $x_i \rightarrow 1$ (8.100) și $x_i \rightarrow 0$ ($i = 2, 3, \dots, c$) (8.101). Cu aceste condiții, în acord cu (9.88), pentru solvent avem:

$$p_i = x_i \gamma_i^* p_i^0 = a_i^* p_i^0 \quad (9.89)$$

iar pentru ceilalți componenți rezultă:

$$p_i = x_i \gamma_i^* k_{Hi} = a_i^* k_{Hi} \quad (i = \overline{2, c}) \quad (9.90)$$

Din (9.89) și (9.90) rezultă expresiile activităților și coeficienților de activitate. Deci,

$$a_i^* = x_i \gamma_i^* = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (9.91)$$

de unde

$$\gamma_i^* = \frac{p_i}{x_i p_i^0} \quad (9.92)$$

respectiv

$$a_i^* = x_i \gamma_i^* = \frac{p_i}{k_{Hi}} \quad (i = \overline{2, c}) \quad (9.93)$$

și

$$\gamma_i^* = \frac{p_i}{x_i k_{Hi}} \quad (i = \overline{2, c}) \quad (9.94)$$

Dacă ne referim la amestecuri binare, se pot calcula activitățile și coeficienții de activitate ai componenților pe cele trei domenii D_1 , D_2 și D_3 prin trasarea curbelor experimentale $p_1 = f(x_1)$ și $p_2 = f(x_2)$. Se duc dreptele corespunzătoare legii lui Raoult și a legii lui Henry (fig. 9.8 și fig. 9.9). Dreptele corespunzătoare legii lui Raoult se trasează simplu dacă se cunosc presiunile de

vapori ale celor doi componenți puri, p_1^0 și p_2^0 . Pentru a trasa dreptele corespunzătoare legii lui Henry, trebuie să se cunoască constantele k_{H1} , respectiv k_{H2} , pentru cei doi componenți (v. fig. 9.8 și 9.9). Pentru a găsi constantele lui Henry, k_{H1} și k_{H2} , cu precizie maximă, se reprezintă $(p_i/x_i) = f(x_i)$ și se extrapolează pentru $x_i \rightarrow 0$ (v. 9.74). Deci,

$$k_{Hi} = \lim_{x_i \rightarrow 0} (p_i/x_i) \quad (9.95)$$

De îndată ce avem trasate dreptele Raoult și Henry, se pot calcula activitățile și coeficienții de activitate ai componenților pe cele trei domenii.

În domeniul D_1 (fig. 9.8) activitatea și coeficientul de activitate pentru componentul 1, ce joacă rolul de solvent, în acord cu (9.91), avem:

$$a_1^* = x_1 \gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{AB}{p_1^0} = \frac{x_1 p_1^0}{p_2^0} = x_1 \quad (9.96)$$

și

$$\gamma_1^* = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \frac{AB}{AB} = \frac{x_1 p_1^0}{x_1 p_1^0} = 1 \quad (9.97)$$

Pentru componentul 2, ce reprezintă solvitul, unde se aplică legea lui Henry, conform cu (9.93) obținem:

$$a_2^* = x_2 \gamma_2^* = \frac{p_2}{k_{H2}} = \frac{x_2 k_{H2}}{k_{H2}} = \frac{AC}{k_{H2}} = x_2 \quad (9.98)$$

și

$$\gamma_2^* = \frac{p_2}{x_2 k_{H2}} = \frac{x_2 k_{H2}}{x_2 k_{H2}} = \frac{AC}{AC} = 1 \quad (9.99)$$

În domeniul D_2 , pentru componentul 1 se aplică legea lui Henry (v. fig 9.8)

$$a_1^* = x_1 \gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{x_1 k_{H1}}{p_1^0} \quad (9.100)$$

și

$$\gamma_1^* = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \frac{x_1 k_{H1}}{x_1 p_1^0} = \frac{k_{H1}}{p_1^0} \quad (9.101)$$

Pentru componentul 2 ($x_2 \rightarrow 1$) se aplică legea lui Raoult și avem:

$$a_2^* = x_2 \gamma_2^* = \frac{p_2}{k_{H2}} = \frac{x_2 p_2^0}{k_{H2}} \quad (9.102)$$

cu

$$\gamma_2^* = \frac{p_2}{x_2 k_{H2}} = \frac{x_2 p_2^0}{x_2 k_{H2}} = \frac{p_2^0}{k_{H2}} \quad (9.103)$$

În domeniul D₃, pentru solvent rezultă:

$$a_1^* = x_1 \gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{\overline{MN}}{p_1^0} < 1 \quad (9.104)$$

$$\gamma_1^* = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \frac{\overline{MN}}{\overline{MP}} > 1 \quad (9.105)$$

Pentru solvit (vezi 9.93) se aplică legea lui Henry și obținem:

$$a_2^* = x_2 \gamma_2^* = \frac{p_2}{k_{H2}} = \frac{\overline{MQ}}{k_{H2}} < 1 \quad (9.106)$$

$$\gamma_2^* = \frac{p_2}{x_2 k_{H2}} = \frac{\overline{MQ}}{\overline{MR}} < 1 \quad (9.107)$$

În fig. 9.10 se dă reprezentarea $\gamma_i = f(x_i)$ pentru soluții ce prezintă abateri pozitive ($k_{Hi} > p_i^0$) în sistemul de referință nesimetric.

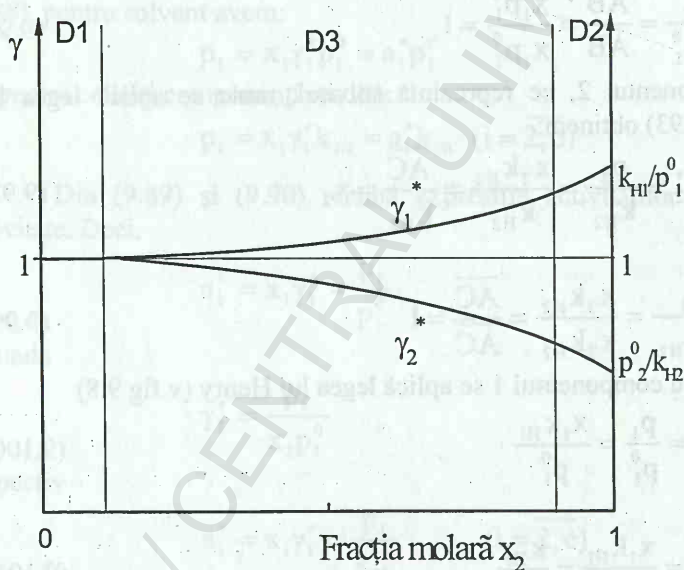


Fig. 9.10

În cazul sistemului de referință simetric, așa cum s-a menționat, ca stare de referință se ia potențialul chimic al oricărui component i în stare pură (v. 8.106) și $k_{Hi} = p_i^0$.

Pentru un amestec binar avem:

$$\begin{aligned} x_1 \rightarrow 1 &\Rightarrow p_1^0 = k_{H1}, \\ x_2 \rightarrow 1 &\Rightarrow p_2^0 = k_{H2} \end{aligned} \quad (9.108)$$

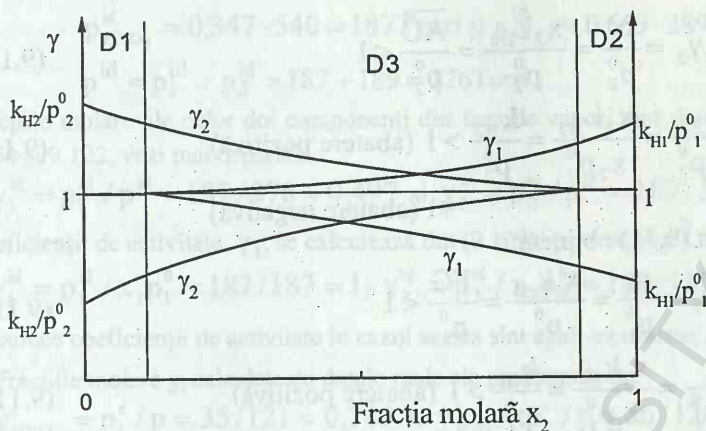


Fig. 9.11

Presiunile parțiale, în acord cu (9.88), sînt:

$$p_1 = x_1 \gamma_1 p_1^0 \text{ și } p_2 = x_2 \gamma_2 p_2^0 \quad (9.109)$$

Din (9.109) se obțin expresiile activităților și coeficienților de activitate:

$$a_1 = x_1 \gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^0} \quad (9.110)$$

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} \quad (9.111)$$

și

$$a_2 = x_2 \gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^0} \quad (9.112)$$

$$\gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 p_2^0} \quad (9.113)$$

Pentru domeniul D₃, coeficienții γ_1 și γ_2 sînt simplu de calculat. Aceștia sînt dați de raportul dintre presiunea parțială determinată experimental și presiunea parțială dacă soluțiile se comportă perfect. Din fig. 9.8 avem $\gamma_1 = MN/MP$ și $\gamma_2 = MQ/MT$ pentru o anumită compoziție.

Pentru domeniul D₁, luînd în considerație (9.110)-(9.113), pentru cei doi componenți avem:

$$a_1 = x_1 \gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{x_1 p_1^0}{p_1^0} = \frac{\overline{AB}}{p_1^0} = x_1 < 1 \quad (9.114)$$

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \frac{x_1 p_1^0}{x_1 p_1^0} = 1 \quad (9.115)$$

și

$$a_2 = x_2 \gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^0} = \frac{x_2 k_{H_2}}{p_2^0} = \frac{\overline{AC}}{p_2^0} < 1 \quad (9.116)$$

$$\gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 p_2^0} = \frac{x_2 k_{H_2}}{x_2 p_2^0} = \frac{k_{H_2}}{p_2^0} > 1 \text{ (abatere pozitivă)} \quad (9.117)$$

$$< 1 \text{ (abatere negativă)}$$

În domeniul D_2 , din (9.11) obținem:

$$a_1 = x_1 \gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^0} = \frac{x_1 k_{H_1}}{p_1^0} = \frac{FG}{p_1^0} < 1 \quad (9.118)$$

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{x_1 p_1^0} = \frac{x_1 k_{H_1}}{x_1 p_1^0} = \frac{k_{H_1}}{p_1^0} > 1 \text{ (abatere pozitivă)} \quad (9.119)$$

$$< 1 \text{ (abatere negativă)}$$

$$a_2 = x_2 \gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^0} = \frac{x_2 p_2^0}{p_2^0} = x_2 \quad (9.120)$$

$$\gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 p_2^0} = \frac{x_2 p_2^0}{x_2 p_2^0} = 1 \quad (9.121)$$

În fig. (9.11), se dă reprezentarea $\gamma_i = f(x_i)$ pentru soluții ce prezintă atât abateri pozitive cât și abateri negative.

Sistemul de referință nesimetric se mai numește și convenția Henry.

Sistemul de referință simetric se mai numește și convenția Raoult.

Aplicația 9.5

Presiunile parțiale de vapori, determinate experimental, ale unei soluții apoase de HNO_3 de 65% la 75°C sînt: $p_{\text{HNO}_3} = 35,0\text{Torr}$ și $p_{\text{H}_2\text{O}} = 86\text{Torr}$. La această temperatură $p_{\text{HNO}_3}^0 = 540\text{Torr}$ respectiv $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 289,1\text{Torr}$. Să se calculeze: presiunile parțiale, p_i , presiunea totală, p , fracțiile molare y_i ale fazei de vapori, coeficienții de activitate γ_i și energia Gibbs de exces a unui mol de soluție, G_m^{ex} în următoarele ipoteze:

- soluția are o comportare perfectă
- soluția are o comportare reală

Rezolvare

- Se aplică legea lui Raoult (9.65):

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (i = 1, 2; \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}).$$

O soluție de 65% HNO_3 are 65g HNO_3 și 35g H_2O . Cunoscînd masele molare $M_{\text{HNO}_3} = 63\text{g/mol}$ și $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g/mol}$, avem:

$$x_{\text{HNO}_3} = 1,03 / (1,03 + 1,94) = 0,347 \text{ și } x_{\text{H}_2\text{O}} = 1,94 / (1,03 + 1,94) = 0,653$$

Cu acestea obținem:

$$p_{\text{HNO}_3}^{\text{id}} = 0,347 \cdot 540 = 187 \text{ Torri și } p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{id}} = 0,653 \cdot 289,1 = 189 \text{ Torri}$$

$$p^{\text{id}} = p_1^{\text{id}} + p_2^{\text{id}} = 187 + 189 = 376 \text{ Torri}$$

Fracțiile molare ale celor doi componenți din faza de vapori sînt date de legea lui Dalton (1.54 și 9.122, vezi mai departe):

$$y_1^{\text{id}} = p_1^{\text{id}} / p^{\text{id}} = 187 / 376 = 0,497 \text{ și } y_2^{\text{id}} = p_2^{\text{id}} / p^{\text{id}} = 189 / 376 = 0,503$$

Coefficienții de activitate, γ_i , se calculează din (9.109), $p_i = x_i \gamma_i p_i^0$, de unde:

$$\gamma_1^{\text{id}} = p_1^{\text{id}} / x_1 p_1^0 = 187 / 187 = 1; \gamma_2^{\text{id}} = p_2^{\text{id}} / x_2 p_2^0 = 189 / 189 = 1$$

Deoarece coeficienții de activitate în cazul acesta sînt egali cu unitate, $G_m^{\text{ex}} = 0$.

b) Fracțiile molare y_i calculate cu datele reale ale problemei sînt:

$$y_{\text{HNO}_3}^r = p_1^r / p = 35 / 121 = 0,289 \text{ și } y_{\text{H}_2\text{O}}^r = p_2^r / p = 86 / 121 = 0,711$$

Coefficienții de activitate calculați tot din (9.109) dar cu datele reale sînt:

$$\gamma_1^r = p_1^r / x_1 p_1^0 = 35 / (0,347 \cdot 540) = 0,186$$

$$\gamma_2^r = p_2^r / x_2 p_2^0 = 86 / (0,653 \cdot 289,1) = 0,455$$

$$G_m^{\text{ex}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = 8,314 \cdot 348(-1,0978) = -438,10 \text{ J/mol}$$

Atît presiunile parțiale reale ale vaporilor care sînt mai mici decît cele calculate cu (9.65), compoziția acestora, cît și energia Gibbs de exces arată că soluția are o comportare reală, cu abatere negativă de la idealitate.

Aplicația 9.6

Presiunea de vapori a soluției 1-Cl-butan (1) + n-heptan (2) și compoziția vaporilor variază cu compoziția fazei lichide conform datelor din tabelul 9.1.

Să se calculeze:

- presiunile parțiale ale celor doi componenți;
- constantele Henry din reprezentarea $(p_i / x_i) = f(x_i)$;
- coeficienții de activitate în sistemul simetric (convenția Raoult) și în sistemul nesimetric (convenția Henry).

Tabelul 9.1

x_1	y_1	$p \cdot 10^{-4} (\text{N/m}^2)$	x_1	y_1	$p \cdot 10^{-4} (\text{N/m}^2)$
1,0	1,0	3,922	0,4462	0,6262	3,053
0,9565	0,9702	3,850	0,3853	0,6585	2,901
0,8645	0,9101	3,735	0,2870	0,4769	2,605
0,7797	0,8544	3,615	0,1580	0,2896	2,437
0,6386	0,7743	3,402	0,1128	0,2261	2,229
0,5955	0,7429	3,309	0,0496	0,1129	2,031
0,5273	0,6778	3,194	0,0	0,0	1,866

Rezolvare

a) Deși se cunosc fracțiile molare, x_i , ale componentilor din soluție și p_i^0 , presiunile parțiale, p_i , nu se calculează din legea lui Raoult, deoarece soluția are o comportare reală. De asemenea, ecuația (9.88) valabilă pentru o soluție reală în sistemul de referință nesimetric sau ecuația (9.109) pentru sistemul de referință simetric nu pot fi utilizate pentru că nu se cunosc constantele Henry și coeficienții de activitate. Din acest motiv, pentru calculul presiunilor parțiale p_i se va folosi ecuația lui Dalton (1.54):

$$p_i = y_i p$$

unde y_i reprezintă fracția molară a componentului i din faza de vapori, iar p este presiunea totală ($p = p_1 + p_2$).

Cu (1.54) și datele din tabelul (9.1), obținem valorile pentru p_i ce sînt trecute în tabelul (9.2) ($\gamma_1 = k_{H1} / p_1^0 = 1,16$; $\gamma_2 = k_{H2} / p_2^0 = 1,47$).

b) constantele Henry, k_{H1} și k_{H2} , se determină pe cale grafică, luînd în considerație ec.(9.95)

$$k_{H1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (p_1 / x_1) \text{ și } k_{H2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (p_2 / x_2)$$

Datele necesare pentru construcția graficului $p_i / x_i = f(x_i)$ sînt trecute în tabelul 9.3. Deoarece $x_i \rightarrow 0$, se iau ultimele șase linii pentru raportul p_1 / x_1 și primele șase linii pentru raportul p_2 / x_2 din tabelul 9.2, excluzînd pe cele care se abat mult.

Prin reprezentarea $(p_i / x_i) = f(x_i)$ se obțin dreptele din fig. 9.12, din care prin extrapolare rezultă $k_{H1} = 4,550 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ și $k_{H2} = 2,75 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ (vezi fig. 9.12).

Tabelul 9.2

$p_1 \cdot 10^{-4}$ (N/m ²)	x_1	$p_2 \cdot 10^{-4}$ (N/m ²)	x_2	Convenția simetrică		Convenția nesimetrică
				γ_1, γ_1^*	γ_2	γ_2^*
3,9220	1,0	0,0	0,0	1,0	1,47	1,0
3,6967	0,9565	0,1533	0,0435	0,985	1,888	1,281
3,3990	0,8645	0,3360	0,1355	1,002	1,328	0,901
3,0886	0,7797	0,5264	0,2203	1,010	1,280	0,868
2,6341	0,6386	0,7680	0,3614	1,051	1,138	0,772
2,4582	0,5955	0,8508	0,4045	1,052	1,127	0,765
2,1648	0,5273	1,0292	0,4727	1,046	1,166	0,791
1,6495	0,3853	1,2515	0,6147	1,092	1,091	0,740
1,2427	0,2870	1,3631	0,7130	1,104	1,024	0,695
0,8519	0,1580	1,5849	0,8420	1,374	1,008	0,684
0,5039	0,1128	1,7251	0,8872	1,140	1,042	0,707
0,2292	0,0496	1,8020	0,9504	1,178	1,016	0,690
0,0	0,0	1,8660	1,0	1,16	1	0,678

Tabelul 9.3

x_1	$(p_1/x_1) \cdot 10^{-4}$	x_2	$(p_2/x_2) \cdot 10^{-4}$
0,3853	4,281	0,4045	2,1033
0,2870	4,468	0,2203	2,3894
0,1128	4,467	0,1355	2,4797
0,0496	4,620	0,0435	3,5241

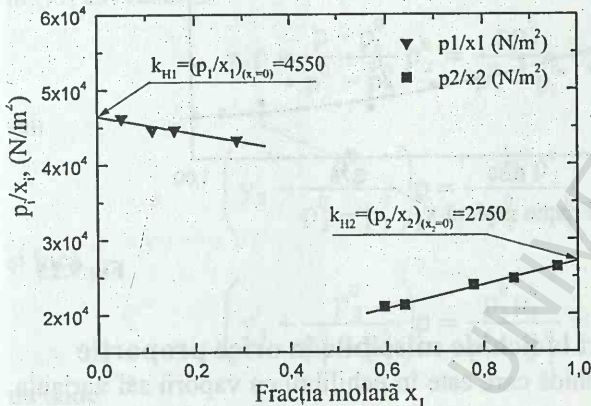


Fig. 9.12

c) Coeficienții de activitate în sistemul simetric se calculează din ecuațiile (9.111) și (9.113):

$$\gamma_1 = p_1 / x_1 p_1^0 \text{ și } \gamma_2 = p_2 / x_2 p_2^0 \quad (\text{pentru D3})$$

Pentru cele două domenii D_1 și D_2 avem:

$$D_1: \gamma_1 = p_1 / x_1 p_1^0 = \frac{x_1 p_1^0}{x_1 p_1^0} = 1; \quad \gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 p_2^0} = \frac{x_2 k_{H2}}{x_2 p_2^0} = \frac{k_{H2}}{p_2^0}$$

$$D_2: \gamma_1 = p_1 / x_1 p_1^0 = \frac{x_1 k_{H1}}{x_1 p_1^0} = \frac{k_{H1}}{p_1^0}; \quad \gamma_2 = \frac{p_2}{x_2 p_2^0} = \frac{x_2 p_2^0}{x_2 p_2^0} = 1$$

În sistemul nesimetric (Henry), pentru solvent, coeficienții de activitate se calculează din (9.92), în care $p_1^0 = k_{H1}$ și deci $\gamma_1 = \gamma_1^*$.

Se va calcula numai γ_2^* pentru diferite fracții molare, utilizând ecuația (9.94):

$$\gamma_2^* = p_2 / x_2 k_{H2}$$

Valorile sînt date în tabelul 9.2. În domeniul D_2 avem:

$$\gamma_2^* = p_2^0 / k_{H2} = 1,866 / 2,75 = 0,678$$

Reprezentarea $\gamma_i = f(x_i)$ se dă în fig. 9.13.

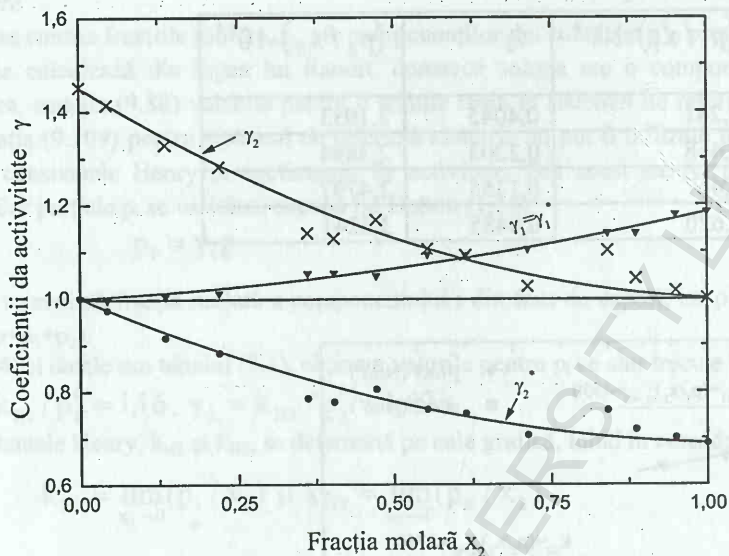


Fig.9.13

9.5.4 Echilibrul lichid - vapori la lichide miscibile în orice proporție

Pentru o soluție binară lichidă care este în echilibru cu vaporii săi varianța sistemului este:

$$l = c - f + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Rezultă că echilibrul este definit dacă se cunosc următoarele perechi ale gradelor de libertate: (p, x) , (p, y) , (T, x) , (T, y) și (T, p) .

Fixarea valorilor pentru p și T determină compoziția fazei lichide și a fazei de vapori. Fixarea presiunii și compoziției fazei lichide determină temperatura și compoziția fazei de vapori etc.

a) Diagrama $p = f(x, y)$ la $T = \text{const.}$

În cazul unei soluții perfecte, la $T = \text{const.}$, conform cu (9.66) și (9.67) avem:

$$p_1 = x_1 p_1^0 \text{ și } p_2 = x_2 p_2^0$$

respectiv

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 + x_2 (p_2^0 - p_1^0)$$

Să notăm cu y_1 și y_2 fracțiile molare ale celor doi componenți din faza gazoasă. În acord cu legea lui Dalton (1.54) putem scrie:

$$p_1 = y_1 p \text{ și } p_2 = y_2 p \quad (9.122)$$

Luînd în considerație ecuațiile de mai sus [(9.66), (9.67) și (9.122)] la echilibru L -V avem:

$$y_1 p = x_1 p_1^0$$

și

$$y_2 p = x_2 p_2^0 \quad (9.123)$$

Introducînd expresia lui x_2 , obținută din (9.67),

$$x_2 = \frac{p - p_1^0}{p_2^0 - p_1^0} \quad (9.124)$$

în (9.123) rezultă:

$$y_2 p = \frac{p - p_1^0}{p_2^0 - p_1^0} p_2^0 = \frac{p p_2^0}{p_2^0 - p_1^0} - \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 - p_1^0}$$

sau

$$\left(y_2 - \frac{p_2^0}{p_2^0 - p_1^0} \right) p = - \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 - p_1^0}$$

și încă

$$\left(y_2 + \frac{p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} \right) p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} = \text{const.}$$

de unde

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 + y_2 (p_1^0 - p_2^0)} \quad (9.125)$$

Ecuația (9.125) reprezintă ecuația unei hiperbole echilaterale cuprinsă între p_1^0 și p_2^0 la $T = \text{const.}$ (fig. 9.14). Deasupra dreptei $p=f(x)$ amestecul binar se găsește în stare lichidă. Sub curba $p=f(y)$ amestecul este în stare de vapori, iar în domeniul cuprins între dreaptă și curbă se află atât vapori cît și lichid.

Compoziția fazei de vapori și a fazei lichide în acest domeniu, (L+V), la o anumită presiune p și la $T=\text{const.}$, se află ducînd o paralelă la abscisă din p .

Aceasta intersectează curbele $p=f(y)$ și $p=f(x)$ în punctele B respectiv C.

Din aceste puncte, se coboară perpendiculare pe abscisă de unde se citesc fracțiile molare. Dreapta BC se numește linie de legătură. De exemplu, în fig. 9.15 se dă diagrama presiune-compoziție, $p=f(x, y)$ în sistemul trietilamină-hexan la $T=60^\circ\text{C}$. Linia BC arată că la 60°C și $p=0,57\text{atm}$ amestecul lichid conține 50% moli (TEA) iar vaporii, care sînt în echilibru cu lichidul, conțin 33,33% moli TET.

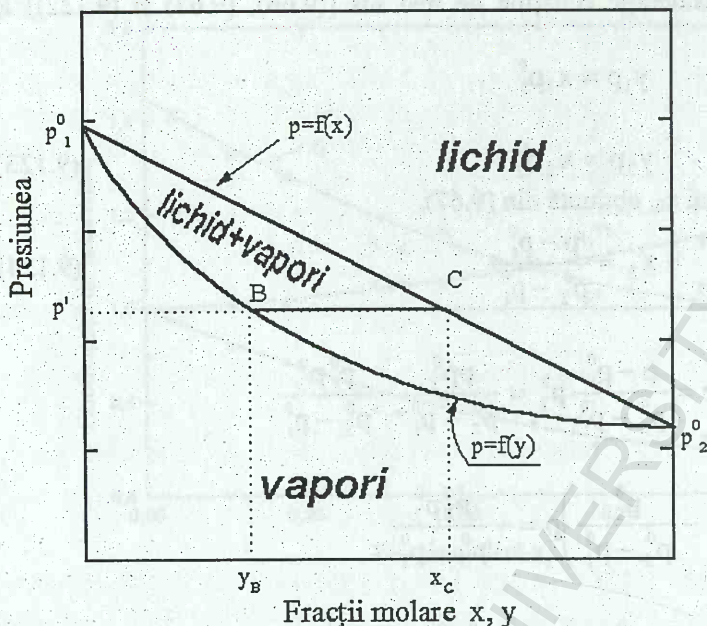


Fig. 9.14

b) Diagrama $T = f(x, y)$ la $p = \text{const.}$

În continuare, vom analiza dependența dintre temperatură și compoziție. Din (9.123), prin împărțire membru cu membru, avem:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{x_1 p_1^0}{x_2 p_2^0} \quad (9.126)$$

Dacă $p_1^0 > p_2^0$ (componentul 1 este mai volatil), atunci $y_1 / y_2 > x_1 / x_2$.

Rezultă că faza de vapori este mai bogată în componentul 1 și faza lichidă în componentul 2.

Gradul de îmbogățire a fazei de vapori în componentul mai volatil se exprimă prin factorul de separare α , dat de raportul:

$$\alpha = p_1^0 / p_2^0 \quad (9.127)$$

Reprezentarea $T=f(x, y)$ la $p=\text{const.}$ duce la diagrama din fig. 9.16. Curbele, de fierbere și de condensare, se trasează astfel: se prepară amestecuri sintetice din cei doi componenți și se aduc la fierbere. La fiecare amestec, de o anumită compoziție, corespunde o temperatură de fierbere. La această temperatură se determină compoziția fazei lichide, x_1 și a fazei de vapori, y_1 , pentru fiecare amestec sintetic.

În fig.9.16, x_1^E și y_1^C reprezintă fracția molară a componentului mai volatil din faza lichidă, respectiv fracția molară a aceluiași component dar în faza gazoasă.

Unind punctele ce redau compoziția fazei lichide și punctele ce redau compoziția fazei de vapori, se obține curba de fierbere, respectiv de condensare (fig. 9.16).

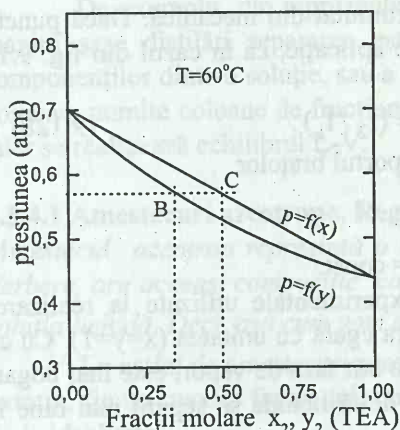


Fig. 9.15

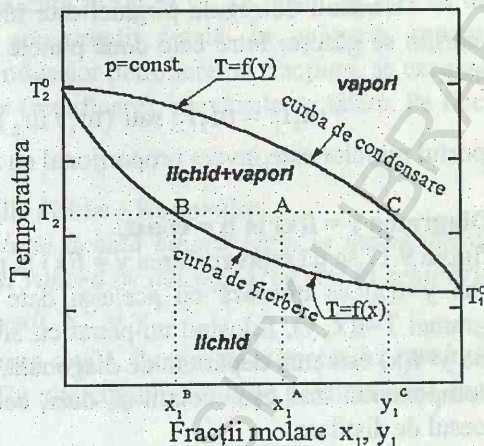


Fig. 9.16

Deasupra curbei de condensare se află o singură fază, cea de vapori. Sub curba de fierbere există numai faza lichidă. Între cele două curbe coexistă cele două faze, lichidă și vapori. Din diagrama 9.16 se poate determina raportul dintre numărul de moli ai celor doi componenți din faza lichidă (n^L) și din faza de vapori (n^V) folosind regula pîrghiei.

În acest sens, vom considera n moli amestec binar în stare de vapori cu fracția molară inițială, în componentul mai volatil, y^0 . Deci, numărul de moli de component mai volatil în stare de vapori este dat de produsul ny^0 . Se coboară temperatura direct la T_2 ce corespunde punctului A din interiorul celor două curbe.

În acest caz, $y^0 = y_A$ și $ny^0 = ny_A$. La temperatura T_2 , în punctul A de pe izoterma BC, amestecul se separă în două faze, lichidă și gazoasă, de compoziții x_1^B și respectiv y_1^C . Cu aceste considerații, putem scrie ecuațiile de bilanț:

$$ny_1^A = n^L x_1^B + n^V y_1^C$$

$$n = n^L + n^V$$

Introducînd ecuația a doua în prima se obține:

$$n^V (y_1^C - y_1^A) = n^L (y_1^A - x_1^B)$$

sau

$$\frac{n^V}{n^L} = \frac{y_1^A - x_1^B}{y_1^C - y_1^A} = \frac{AB}{AC} \quad (9.128)$$

Relația (9.128) exprimă regula pîrghiei. Aceasta se mai scrie și astfel:

$$n^L \overline{AB} = n^V \overline{AC} \quad (9.128)'$$

Termenul de regula pîrghiei este împrumutat din mecanică. Dacă punctul de sprijin se găsește între cele două puncte de aplicație, ca în cazul din fig. 9.16, atunci:

$$m_1 l_1 = m_2 l_2 \text{ sau } (m_1 / m_2) = (l_2 / l_1). \quad (9.128)''$$

Raportul maselor este invers proporțional cu raportul brațelor.

c) Diagrama $y = f(x)$ la $p = \text{const.}$

În figura 9.17 se dă reprezentarea $y = f(x)$ la $p = \text{const.}$

Curba $y=f(x)$ se trasează cu aceleași date experimentale utilizate la realizarea diagramei $T=f(x, y)$, folosind un pătrat cu latura egală cu unitatea ($x=y=1$). Cu cît curba $y=f(x)$ este mai depărtată de diagonală, cu atît faza de vapori este mai bogată în componentul mai ușor volatil și, deci, cele două lichide se separă mai bine în procesul de distilare.

Cu ajutorul acestei diagrame se poate aprecia după cîte distilări repetate se separă cele două lichide ce constituie soluția. Într-adevăr, să presupunem că avem un amestec care la temperatura de fierbere are compoziția x_1 în fază lichidă și y_1 în fază de vapori (fig. 9.17). Vaporii (amestec de component 1 și 2) sînt condensați în alt balon, obținîndu-se o soluție care se aduce din nou la temperatura de fierbere.

La această temperatură, care corespunde la un echilibru L-V, soluția lichidă are compoziția x_2 iar vaporii y_2 (în același component, de exemplu componentul 1).

Amestecul de vapori se condensează din nou și se aduce la fierbere cînd se stabilește un nou echilibru L-V. Faza lichidă are compoziția x_3 iar faza de vapori y_3 . Repetînd aceste operații de distilare simplă, cele două lichide pot fi separate total.

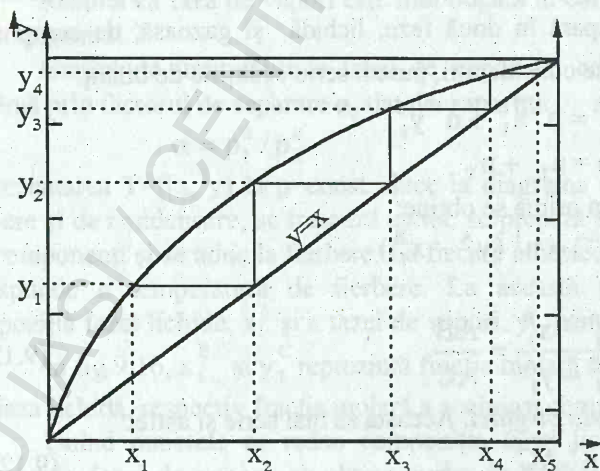


Fig. 9.17

De exemplu, din reprezentarea dată în fig. 9.17, se poate aprecia că după maxim șase distilări separarea este aproximativ totală. În industrie, separarea componentelor dintr-o soluție, sau a produselor petroliere pe fracțiuni, se execută în coloane, numite coloane de fracționare (rectificare), prevăzute cu talere. Pe fiecare taler se realizează echilibrul L-V.

9.5.4.1 Amestecuri azeotrope. Regulile Gibbs - Kononov

Amestecul azeotrop reprezintă o soluție lichidă binară care, la temperatura de fierbere, are aceeași compoziție ca și vaporii de deasupra, ce sînt în echilibru cu soluția lichidă. Deci, așa cum vom dovedi, $x_i^L = y_i^V$.

La astfel de amestecuri presiunea totală, funcție de compoziție, prezintă un extrem, fie un maxim fie un minim. Cu alte cuvinte soluțiile prezintă mari abateri de la idealitate.

În fig. (9.18) și (9.19) se dau curbele $p=f(x, y)$ la $T=\text{constant}$. Corespunzător curbelor $p=f(x, y)$ avem curbele $T=f(x, y)$, redate în figurile (9.20) și (9.21) (vezi pagina următoare).

Este evident că dacă curba $p=f(x, y)$ prezintă un maxim, atunci, pentru aceeași compoziție, curba $T=f(x, y)$ prezintă un minim și invers. Aceasta se poate ușor dovedi cu ajutorul relației ciclice a lui Euler (2.9), pentru variabilele (T, x, p) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p \left(\frac{\partial x}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_x = -1 \quad (9.129)$$

de unde

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p = -\frac{(\partial p / \partial x)_T}{(\partial p / \partial T)_x} \quad (9.130)$$

La compoziție constantă, conform ecuației Clausius-Clapeyron, întotdeauna $(\partial p / \partial T)_x > 0$. Deci, cînd $(\partial p / \partial x)_T > 0$ rezultă că $(\partial T / \partial x)_p < 0$ și cînd $(\partial p / \partial x)_T < 0$ rezultă $(\partial T / \partial x)_p > 0$ (v. fig. (9.18) și (9.20) respectiv (9.19) și (9.21)).

Prima regulă a lui Gibbs-Kononov

În continuare, să dovedim că compoziția fazei de vapori într-un component crește odată cu creșterea compoziției soluției în acel component. În acest scop vom obține ecuația Duhem - Margules. Pentru aceasta vom lua în considerație ecuația lui Gibbs - Duhem (8.35):

$$\sum x_i d\mu_i = 0$$

și expresia potențialului chimic (8.44),

$$\mu_{i(T,p)} = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln(p_i / p_0)$$

Diferențiind expresia de mai sus avem:

$$d\mu_i = RT d \ln(p_i / p_0) = RT(dp_i / p_i)$$

Introducînd această expresie în (8.35) obținem:

$$RT \sum \frac{x_i}{p_i} dp_i = 0$$

sau, pentru doi termeni și înmulțire cu $1/dx_1$, rezultă:

$$\frac{x_1}{p_1} \frac{dp_1}{dx_1} + \frac{x_2}{p_2} \frac{dp_2}{dx_1} = 0 \quad (9.131)$$

Ecuatia (9.131) reprezintă ecuația lui Duhem - Margules.

Din această ecuație se scoate (dp_1 / dx_1) care se introduce în derivata presiunii totale, $p=p_1+p_2$, în raport cu x_1 , obținînd:

$$\frac{dp}{dx_1} = \frac{dp_1}{dx_1} + \frac{dp_2}{dx_1} = \frac{dp_2}{dx_1} \left(1 - \frac{x_2 p_1}{x_1 p_2} \right) \quad (9.132)$$

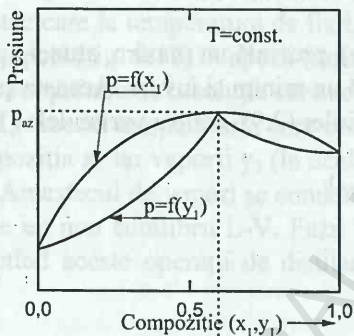


Fig. 9.18

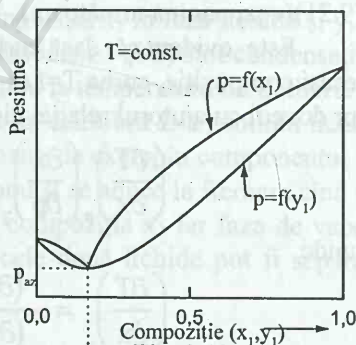


Fig. 9.19

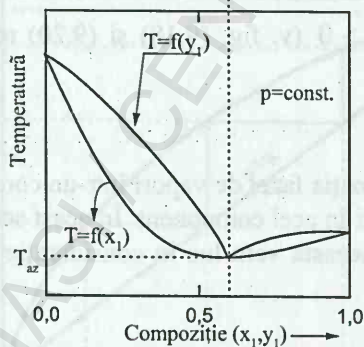


Fig. 9.20

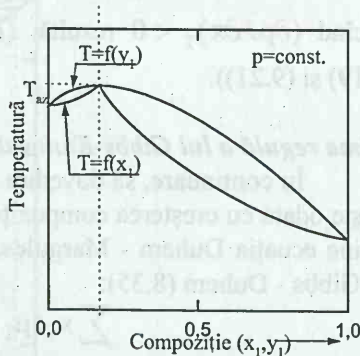


Fig. 9.21

Din $p_2 = x_2 p_2^0 \Rightarrow (\partial p_2 / \partial x_2) = p_2^0 > 0$ și deci $(\partial p_2 / \partial x_1) < 0$ (deoarece $dx_2 = -dx_1$). Cu aceste observații din (9.132) rezultă următoarele două situații:

$$a) \quad \frac{dp}{dx_1} > 0 \text{ dacă } x_2 p_1 > x_1 p_2 \quad (9.133)$$

sau

$$\frac{p_1}{p_2} > \frac{x_1}{x_2} \quad (9.134)$$

Deci, vaporii sînt mai concentrați în componentul 1.

$$b) \quad \frac{dp}{dx_2} = -\frac{dp}{dx_1} > 0 \text{ dacă } x_2 p_1 < x_1 p_2 \quad (9.135)$$

sau

$$\frac{p_2}{p_1} > \frac{x_2}{x_1} \quad (9.136)$$

adică vaporii sînt mai bogați în componentul 2.

Din această analiză realizată de Gibbs (1876) rezultă prima regulă a lui Konovalov, enunțată empiric în 1881:

Faza de vapori, de deasupra soluției, este mai bogată în componentul care adăugat soluției duce la creșterea presiunii totale de vapori.

A doua regulă a lui Gibbs-Konovalov

Dacă, în ecuația (9.132), se introduc $p_2 = y_2 p$ și $p_1 = (1 - y_2) p$, se obține:

$$\frac{dp}{dx_1} = \frac{dp_2}{dx_1} \frac{y_2 - x_2}{y_2(1 - x_2)} \quad (9.137)$$

Din condiția de extrem $(dp/dx_1) = 0$ rezultă că $y_2 = x_2$. Deci, curbele $p = f(x)$ și $p = f(y)$ trec simultan printr-un extrem care corespunde unui amestec în care compoziția fazei lichide este identică cu compoziția fazei de vapori.

Conform cu (9.130), rezultă că și curbele $T = f(x)$ și $T = f(y)$ trec simultan printr-un extrem, dar opus.

În concluzie, condițiile de extrem pentru curbele $p = f(x, y)_T$ și $T = f(x, y)_p$ sînt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_T = 0; \left(\frac{\partial p}{\partial y} \right)_T = 0; \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_p = 0; \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_p = 0 \quad (9.138)$$

Din aceste condiții de extrem rezultă a doua regulă a lui Gibbs - Konovalov care se enunță astfel:

La punctele de extrem ale curbelor $p = f(x, y)_T$ și $T = f(x, y)_p$, compoziția fazei lichide este egală cu compoziția fazei de vapori.

Un astfel de amestec, pentru care compoziția fazei lichide este egală cu compoziția fazei de vapori, $x = y$, așa cum am spus deja, se numește amestec azeotrop.

Diagrama $y = f(x)$ este reprezentată în fig. (9.22). Compoziția amestecurilor azeotrope nu se modifică cu temperatura; acestea fierb la $T = \text{const.}$

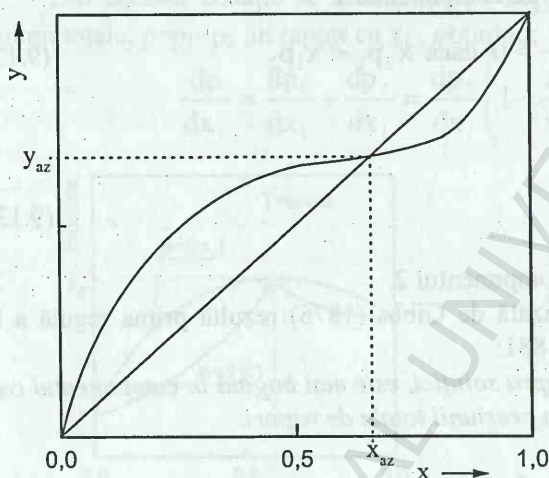


Fig. 9.22

În continuare, ne propunem să găsim o condiție termodinamică care să ne indice existența unui azeotrop. În acest sens, vom lua în considerare condiția de echilibru între faze:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (9.139)$$

Această condiție de echilibru a dus la obținerea legii lui Raoult, dată de (9.65),

$$p_i = x_i p_i^0$$

valabilă pentru soluții perfecte. În cazul soluțiilor reale:

$$p_i = x_i \gamma_i^L p_i^0 \quad (9.140)$$

Conform legii lui Dalton, scrisă pentru amestecuri de gaze reale, presiunea parțială a componentului i este:

$$p_i = y_i \gamma_i^V p \quad (9.141)$$

Este evident că (9.140) și (9.141) sînt valabile numai la starea de echilibru între cele două faze. Egalînd (9.140) cu (9.141) avem:

$$x_i \gamma_i^L p_i^0 = y_i \gamma_i^V p \quad (9.142)$$

Pentru cei doi componenți, din (9.142) rezultă:

$$x_1 \gamma_1^L p_1^0 = y_1 \gamma_1^V p \quad (9.143)$$

$$x_2 \gamma_2^L p_2^0 = y_2 \gamma_2^V p$$

În cazul existenței azeotropului, impunem condițiile: $x_1 = y_1$ și $x_2 = y_2$.

În plus, dacă $\gamma_1^V = \gamma_2^V = 1$, prin simplificare și împărțire membru cu membru, din (9.143) obținem:

$$\gamma_1^L / \gamma_2^L = p_2^0 / p_1^0 \quad (9.144)$$

Egalitatea (9.144) permite verificarea existenței amestecurilor azeotrope și calculul compoziției acestora. În acest scop din (9.143), impunând $x_i = y_i$ și $\gamma_i^V = 1$, avem:

$$\gamma_1^L = \frac{p}{p_1^0} \text{ și } \gamma_2^L = \frac{p}{p_2^0} \quad (9.145)$$

Se determină γ_1^L și γ_2^L pentru diferite compoziții și se trasează curba $\gamma_1^L / \gamma_2^L = f(x)$. Intersecția acestei curbe cu dreapta p_2^0 / p_1^0 , paralelă cu abscisa, ne dă tocmai compoziția azeotropului, care trebuie confruntată cu cea experimentală (fig. 9.23).

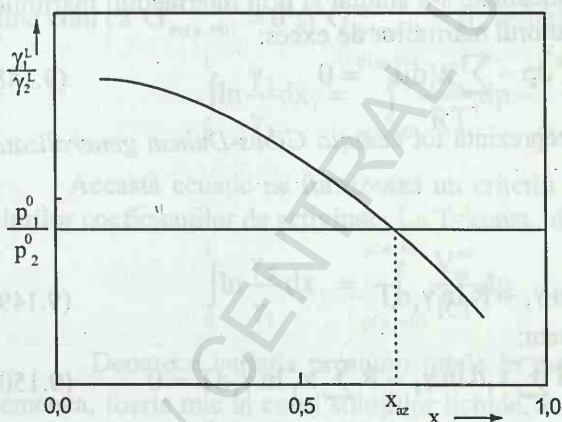


Fig. 9.23

Aplicația 9.7

Amestecul etanol-tetraclorură de carbon formează un azeotrop la 65,08°C și $p = 760 \text{ mmHg}$. La această temperatură, $p_1^0 = 448,8 \text{ mmHg}$ iar $p_2^0 = 530,9 \text{ mmHg}$. Să se calculeze γ_1^L și γ_2^L .

Rezolvare

Aplicând (9.145) se obține $\gamma_1^L = 760 / 448,8 = 1,69$ și $\gamma_2^L = 1,43$. Conform cu (9.144), avem: $\gamma_1^L / \gamma_2^L = p_2^0 / p_1^0 = 1,69 / 1,43 = 530,9 / 448,8 = 1,18$.

Deci, condiția (1.144) este verificată.

9.5.4.2 Consistența termodinamică a datelor experimentale de la echilibrul L-V

Datele experimentale obținute de la studiul echilibrului L-V cu privire la compoziția celor două faze în echilibru, la temperatura de echilibru sau cu privire la valorile coeficienților de activitate, trebuie să satisfacă anumite criterii termodinamice. Aceste criterii sînt folosite în acceptarea sau eliminarea unor date experimentale. Noi vom obține criteriul Redlich - Kister care are la bază ecuația Gibbs - Duhem generalizată, pe care o vom deduce în cele ce urmează. În acest scop se iau în considerație ecuațiile (8.16) și (8.33):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

respectiv

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

Scăzînd din ecuația (8.16) ecuația (8.33) rezultă:

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (9.146)$$

Ecuația (9.146) reprezintă ecuația generalizată a lui Gibbs-Duhem.

Pentru un mol de soluție, (9.146) devine:

$$-S_m dT + V_m dp - \sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad (9.147)$$

Abaterea soluțiilor de la idealitate s-a studiat și prin intermediul mărimilor de exces. Vom scrie (9.147) cu ajutorul mărimilor de exces:

$$-S_m^{\text{ex}} dT + V_m^{\text{ex}} dp - \sum_i x_i d\mu_i^{\text{ex}} = 0 \quad (9.148)$$

Evident, această ecuație reprezintă tot *ecuația Gibbs-Duhem generalizată*. Luînd în considerație (8.173):

$$\mu_i^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_i$$

prin diferențiere avem:

$$d\mu_i^{\text{ex}} = RT d \ln \gamma_i + R \ln \gamma_i dT \quad (9.149)$$

Înlocuind (9.149) în (9.148), obținem:

$$-S_m^{\text{ex}} dT + V_m^{\text{ex}} dp - RT \sum x_i d \ln \gamma_i - R \sum x_i \ln \gamma_i dT = 0 \quad (9.150)$$

sau

$$(S_m^{\text{ex}} + R \sum x_i \ln \gamma_i) dT - V_m^{\text{ex}} dp + RT \sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (9.151)$$

În acord cu (8.161),

$$G_m^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

și

$$H_m^{\text{ex}} = G_m^{\text{ex}} + TS_m^{\text{ex}}$$

rezultă că paranteza din (9.151) reprezintă tocmai H_m^{ex}/T și egalitatea (9.151) devine:

$$\frac{H_m^{\text{ex}}}{T}dT - V_m^{\text{ex}}dp + RT \sum x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (9.152)$$

Ecuatia (9.152) reprezintă tot ecuația lui Gibbs-Duhem generalizată.

Înmulțind ecuația (9.152) cu $1/RT$ și considerînd o soluție binară, avem:

$$\frac{H_m^{\text{ex}}}{RT^2}dT - \frac{V_m^{\text{ex}}}{RT}dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (9.153)$$

Pe de altă parte, considerînd tot o soluție binară, din (8.161) obținem:

$$G_m^{\text{ex}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (9.154)$$

Înmulțind (9.154) cu $1/RT$ și diferențiind, rezultă:

$$d\left(\frac{G_m^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)dx_1 + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 \quad (9.155)$$

Din (9.153) și (9.155) avem:

$$d\left(\frac{G_m^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)dx_1 - \frac{H_m^{\text{ex}}}{RT^2}dT + \frac{V_m^{\text{ex}}}{RT}dp \quad (9.156)$$

Integrînd această ecuație, între $G_{m(x_1=0)}^{\text{ex}}$ și $G_{m(x_1=1)}^{\text{ex}}$ în membrul stîng și între $x_1 = 0$ și $x_1 = 1$; $T_{(x_1=0)}$ și $T_{(x_1=1)}$; $p_{(x_1=0)}$ și $p_{(x_1=1)}$ în membrul drept, și ținînd cont că $G_{m(x_1=0)}^{\text{ex}} = 0$ și $G_{m(x_1=1)}^{\text{ex}} = 0$, rezultă:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = \int_{p(x_1=0)}^{p(x_1=1)} \frac{V_m^{\text{ex}}}{RT} dp - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{H_m^{\text{ex}}}{RT^2} dT \quad (9.157)$$

Această ecuație ne furnizează un criteriu de consistență termodinamică a valorilor coeficienților de activitate. La $T = \text{const.}$, din (9.157) se obține:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = \int_{p(x_1=0)}^{p(x_1=1)} \frac{V_m^{\text{ex}}}{RT} dp \quad (9.158)$$

Deoarece variația presiunii totale în general este mică și V_m^{ex} este, de asemenea, foarte mic în cazul soluțiilor lichide, atunci integrala din membrul drept poate fi neglijată. În aceste ipoteze, criteriul de consistență termodinamică, cu privire la coeficienții de activitate obținuți experimental, este dat de integrala:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = 0 \quad (9.159)$$

Acest criteriu este cunoscut și sub numele de criteriu Redlich - Kister. În fig. 9.24 se dă reprezentarea $\ln(\gamma_2/\gamma_1) = f(x_1)$. Dacă cele două arii, I și II,

cuprinse între curbă și dreapta $\ln(\gamma_1/\gamma_2) = 0$ sînt egale, atunci (9.159) este satisfăcută.

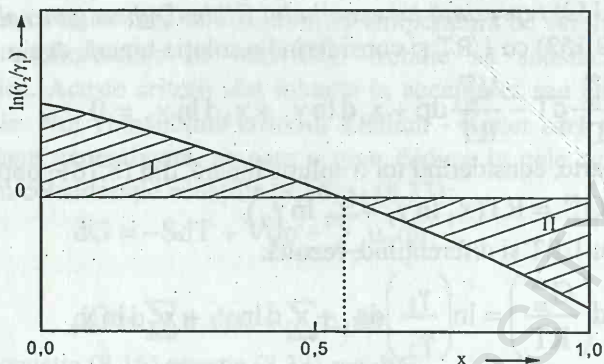


Fig. 9.24

Desigur, datorită erorilor experimentale, ecuația (9.159), riguros vorbind, nu este satisfăcută niciodată. Datele experimentale sînt considerate bune dacă se îndeplinește cel puțin condiția:

$$-0,02 \leq \frac{|S_I| - |S_{II}|}{|S_I| + |S_{II}|} \leq 0,02 \quad (9.160)$$

unde S_I și S_{II} sînt ariile hașurate, în valoare absolută.

La $p = \text{constant}$, dar variind temperatura, relația de consistență (9.157) se reduce la:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{H_m^{\text{ex}}}{RT^2} dT \quad (9.161)$$

9.5.5 Termodinamica lichidelor parțial miscibile

S-a arătat deja că lichidele ale căror molecule au structuri asemănătoare, grupări funcționale comune sau au valorile momentelor de dipol foarte apropiate se dizolvă unele în altele în orice proporție.

În schimb, dacă moleculele au structuri mult diferite, atunci lichidele sînt parțial miscibile sau, uneori, total nemiscibile.

Miscibilitatea totală sau parțială a două lichide este rezultatul interacțiunilor dintre moleculele celor două lichide, interacțiuni care, la scară macro, sînt reflectate în valorile coeficienților de activitate.

Dacă se adaugă lichidul (1) peste lichidul (2), pînă la o anumită concentrație de (1) în (2), se formează o soluție omogenă. Peste această concentrație se separă două faze pe care le vom nota cu α și β . Faza α conține

componentul 2 în concentrație mai mare, iar faza β este mai bogată în componentul 1. Cele două faze în echilibru se numesc *faze conjugate*.

Pentru a înțelege fenomenul de miscibilitate totală sau parțială și de nemiscibilitate vom considera expresia potențialului chimic al unui component i dintr-o soluție cu comportare reală (8.97):

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

În (8.97), $\mu_{i(T,p)}^0$ reprezintă potențialul chimic standard al componentului i pur, ce nu depinde de compoziția soluției. Termenul al doilea depinde de compoziția soluției și reprezintă contribuția pe care o aduce concentrația componentului i din amestec la valoarea potențialului chimic. Acest termen a fost numit potențial de amestecare. Expresia este dată de (8.120):

$$\mu_i^{\text{amid}} = RT \ln x_i$$

Al treilea termen, $RT \ln \gamma_i$, redă contribuția interacțiunilor intermoleculare la valoarea potențialului chimic al componentului i , contribuție care depinde de structura moleculelor, de compoziția soluției și de temperatură.

Deoarece $RT \ln \gamma_i$ reprezintă o măsură a abaterii soluțiilor reale de la o comportare ideală acest termen a fost numit potențial de exces și are expresia (8.158):

$$\mu_i^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_i$$

Pentru o soluție L-L, cu comportare reală, energia Gibbs este:

$$G^r = n_1 \mu_1^r + n_2 \mu_2^r \quad (9.162)$$

Dacă considerăm un mol de soluție binară, (9.162) devine:

$$G_m^r = x_1 \mu_1^r + x_2 \mu_2^r \quad (9.163)$$

Înlocuind (8.97) în (9.163) avem:

$$G_m^r = \sum_{i=1}^2 x_i \mu_{i(T,p)}^0 + RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln \gamma_i \quad (9.164)$$

Prima sumă reprezintă energia Gibbs standard a unui mol de soluție binară, adică:

$$G_m^0 = \sum_{i=1}^2 x_i \mu_{i(T,p)}^0 \quad (9.165)$$

Al doilea termen din (9.164), în acord cu (8.126), reprezintă energia Gibbs de amestecare a unui mol de soluție cu comportare ideală:

$$G_m^{\text{am.id}} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i$$

Termenul al treilea din (9.164), conform cu (8.161), exprimă energia Gibbs de exces a unui mol de soluție, ce redă abaterea de la comportarea ideală:

$$G_m^{\text{ex}} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln \gamma_i$$

Cu aceste notații, ecuația (9.164) devine:

$$G_m^r = G_m^{\theta} + G_m^{\text{am.id}} + G_m^{\text{ex}} \quad (9.166)$$

Dacă soluția are o comportare ideală, $G_m^{\text{ex}} = 0$ și din (9.164) sau (9.166) obținem:

$$G_m^{\text{id}} = G_m^{\theta} + G_m^{\text{am.id}} \quad (9.167)$$

sau

$$G_m^{\text{am.id}} = G_m^{\text{id}} - G_m^{\theta} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i$$

Deoarece fracțiile molare sînt subunitare întotdeauna:

$$G_m^{\text{am.id}} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i < 0 \quad (9.168)$$

Rezultă că energia Gibbs de amestecare, $G_m^{\text{am.id}}$, contribuie la dizolvarea reciprocă a celor doi componenți în orice proporție.

Reprezentarea $G_m^{\text{am.id}} = f(x_1)$ este redată în figura (9.25).

Dacă soluția are o comportare reală, din (9.164) sau (9.166) avem:

$$G_m^{\text{am.r}} = G_m^r - G_m^{\theta} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln \gamma_i \quad (9.169)$$

sau

$$G_m^{\text{am.r}} = G_m^{\text{am.id}} + G_m^{\text{ex}} \quad (9.170)$$

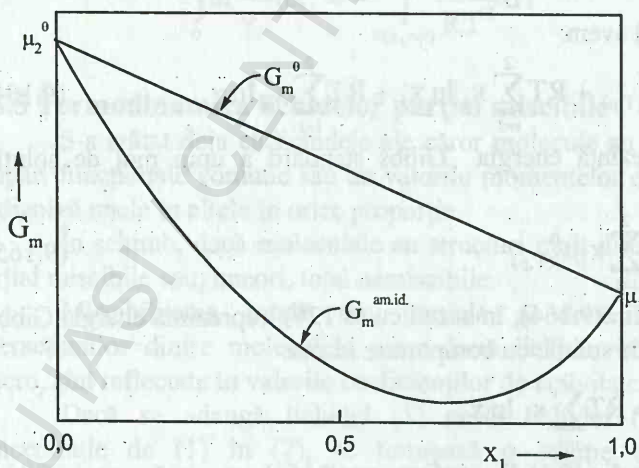


Fig. 9.25

Întrucît $G_m^{am.id}$ contribuie la miscibilitatea celor doi componenți și deoarece sînt lichide miscibile pe un domeniu al concentrației și nemiscibile pe alt domeniu, rezultă că de acest comportament este responsabil numai G_m^{ex} din (9.169) sau (9.170). În funcție de G_m^{ex} avem următoarele cazuri:

a) Dacă $G_m^{ex} < 0 \Rightarrow$ soluția prezintă abatere negativă de la idealitate, iar lichidele sînt miscibile în orice proporție. Reprezentarea $G_m^{am.r} = f(x_1)$ este redată în fig. (9.26).

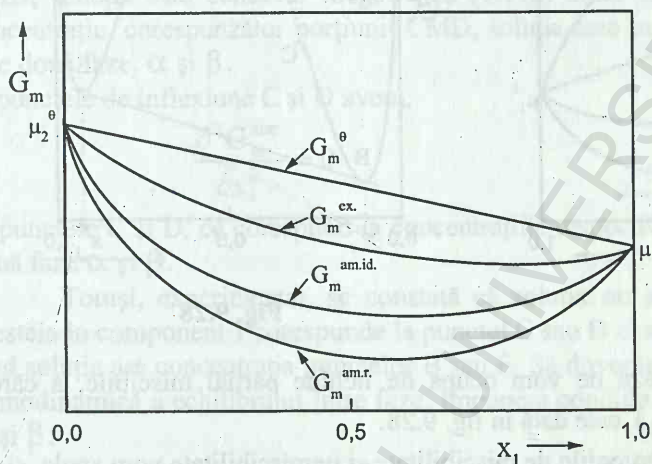


Fig. 9.26

În acord cu (9.170), curba $G_m^{am.r} = f(x_1)$ este o rezultantă a compunerii curbelor $G_m^{amid^I} = f(x_1)$ și $G_m^{ex} = f(x_1)$ (fig. 9.26).

b) $G_m^{ex} > 0$. În acest caz poate exista o competiție între cei doi termeni din (9.170). În funcție de valoarea pozitivă a G_m^{ex} se întâlnesc subcazurile:

b1) Dacă $G_m^{ex} > 0$ nu depășește în valoare absolută $G_m^{amid} < 0$ pe întregul domeniu al concentrației, atunci rezultanta $G_m^{am.r} < 0$ și cele două lichide sînt miscibile în orice proporție (fig. 9.27). Soluția prezintă doar o abatere pozitivă de la idealitate.

b2) Dacă $G_m^{ex} > 0$, pe domeniul de concentrație mai mare depășește în valoare absolută $G_m^{amid} < 0$, atunci soluția formată din cei doi componenți se separă în două faze, α și β , iar curba $G_m^{am.r} = f(x_1)$ are alura din fig. (9.28). Această situație corespunde lichidelor parțial miscibile.

b3) Dacă $G_m^{ex} > 0$ este cu mult mai mare în valoare absolută decât G_m^{amid} pe tot domeniul de concentrație, atunci rezultanta $G_m^{amr} > 0$, pe întregul domeniu și cele două lichide sînt practic nemiscibile (fig. 9.29).

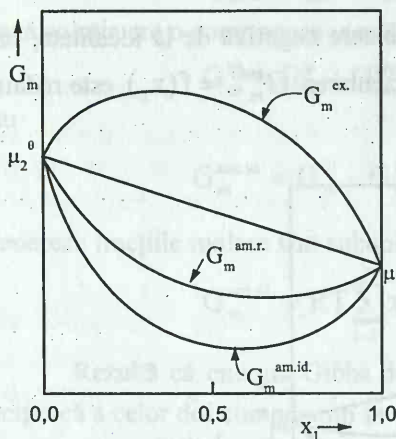


Fig. 9.27

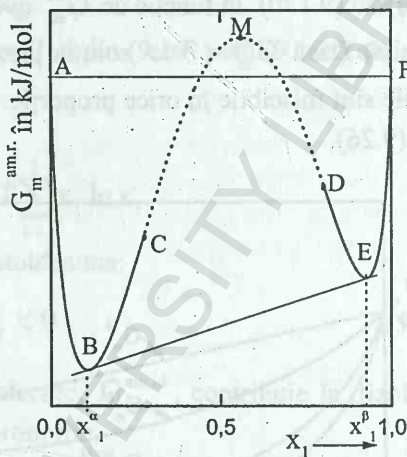


Fig. 9.28

În cele ce urmează ne vom ocupa de lichide parțial miscibile, a căror reprezentare $G_m^{amr} = f(x_1)$ este dată în fig. 9.28.

Pentru a studia domeniile de miscibilitate și nemiscibilitate vom apela și la teoria generală a stabilității (v. cap. 12). Condiția de stabilitate a unui sistem omogen cu privire la procesul de difuzie este dată de:

$$\partial^2 G_m^{amr} / \partial x_1^2 > 0 \quad (9.171)$$

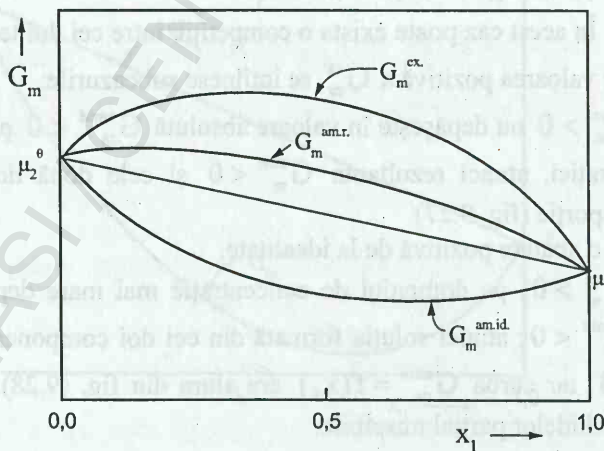


Fig. 9.29

Această condiție ne dă și convexitatea unei funcții. Într-adevăr, din fig. (9.28) se observă că pe porțiunile ABC și DEF, funcția $G_m^{amr} = f(x_1)$ este convexă. Pe aceste porțiuni amestecul ar trebui să fie stabil și să nu separe în două faze.

Condiția de instabilitate a unui sistem, cu privire la difuzie, este dată de:

$$\frac{\partial^2 G_m^{amr}}{\partial x_1^2} < 0 \quad (9.172)$$

Dar această inegalitate exprimă și condiția de concavitate. Pe porțiunea CMD, funcția este concavă. Inegalitatea (9.172) arată că pe acest domeniu de concentrație, corespunzător porțiunii CMD, soluția este instabilă și se separă sigur în cele două faze, α și β .

În punctele de inflexiune C și D avem:

$$\frac{\partial^2 G_m^{amr}}{\partial x_1^2} = 0 \quad (9.173)$$

În punctele C și D, ce corespund la concentrațiile respective, soluția se separă în cele două faze α și β .

Totuși, experimental, se constată că soluția nu se separă când concentrația acesteia în component 1 corespunde la punctul C sau D ci se separă în cele două faze, când soluția are concentrația punctelor B sau E. Să dovedim aceasta folosind teoria termodinamică a echilibrului între faze. Impunem condiția de echilibru între fazele α și β :

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \text{ și } \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (9.174)$$

Din (9.163), prin derivare în raport cu x_1 , rezultă:

$$\frac{\partial G_m}{\partial x_1} = \mu_1 - \mu_2 + x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \quad (9.175)$$

În acord cu ecuația lui Gibbs-Duhem (8.37) avem:

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} = 0 \quad (9.176)$$

Cu (9.176), din (9.175) rezultă:

$$\frac{\partial G_m}{\partial x_1} = \mu_1 - \mu_2 \quad (9.177)$$

de unde

$$\mu_2 = \mu_1 - \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right) \quad (9.178)$$

Introducînd (9.178) în (9.163) obținem:

$$G_m = x_1 \mu_1 + x_2 \left(\mu_1 - \frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)$$

sau

$$G_m = \mu_1 + x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right) \quad (9.179)$$

Din (9.179) rezultă expresia potențialului componentului 1:

$$\mu_1 = G_m - x_2 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_2} \right) \quad (9.180)$$

Urmînd aceeași cale, derivînd (9.163) în raport cu x_2 , avem:

$$\mu_2 = G_m - x_1 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right) \quad (9.181)$$

Utilizînd ecuațiile (9.180) și (9.181) și impunînd condițiile $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$ și $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$, pentru cele două faze α și β caracterizate de energiile G_m^α și G_m^β , obținem, respectiv:

$$G_m^\alpha - x_2^\alpha \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_2^\alpha} \right) = G_m^\beta - x_2^\beta \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_2^\beta} \right) \quad (9.182)$$

$$G_m^\alpha - x_1^\alpha \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} \right) = G_m^\beta - x_1^\beta \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_1^\beta} \right) \quad (9.183)$$

În (9.182), substituind $x_2 = 1 - x_1$ și $(\partial G_m / \partial x_2) = -(\partial G_m / \partial x_1)$, avem:

$$G_m^\alpha - (1 - x_1^\alpha) \left(-\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} \right) = G_m^\beta - (1 - x_1^\beta) \left(-\frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_1^\beta} \right)$$

sau

$$G_m^\alpha + \frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} - x_1^\alpha \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} \right) = G_m^\beta + \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_1^\beta} - x_1^\beta \left(\frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_1^\beta} \right) \quad (9.184)$$

Scăzînd (9.183) din (9.184) rezultă:

$$\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} = \frac{\partial G_m^\beta}{\partial x_1^\beta} \quad (9.185)$$

Introducînd (9.185) în (9.184) avem:

$$G_m^\alpha - x_1^\alpha \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} \right) = G_m^\beta - x_1^\beta \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} \right)$$

sau

$$G_m^\alpha - G_m^\beta = \left(\frac{\partial G_m^\alpha}{\partial x_1^\alpha} \right) (x_1^\alpha - x_1^\beta) \quad (9.186)$$

Egalitatea (9.186) arată că cele două porțiuni convexe, ABC și DEF, admit o tangentă comună a cărei ecuație este dată tocmai de (9.186). Această tangentă atinge curbele ABC și DEF în punctele B și E.

Conform cu Prigogine, ecuațiile (9.185) și (9.186) au o interpretare geometrică simplă și anume: valorile fracțiilor molare x_1^α și x_1^β ale celor două faze în echilibru sînt astfel încît energiile libere Gibbs de amestecare ale celor două faze, adică G_m^α și G_m^β , admit o tangentă comună.

Rezultă că, de fapt, atunci cînd se adaugă componentul 1 în 2 sau componentul 2 în 1, amestecul se separă în punctele B, respectiv E și nu în punctele de inflexiune C și D, unde, din punct de vedere matematic, sistemul binar devine instabil. Deci, porțiunile BC și DE corespund la stări metastabile. Pe aceste porțiuni există o infinitate de stări metastabile ce devin instabile la fluctuații. Din cauza fluctuațiilor, amestecul părăsește aceste stări metastabile, separînd în două faze de compoziție, mereu aceleași, x_1^α și x_1^β , corespunzătoare punctelor B și E. La amestecarea celor două lichide parțial miscibile, sistemul va urma calea ABEF, care corespunde la o energie minimă, și nu calea ABCDEF (fig. 9.28).

9.5.5.1 Funcția de stabilitate Γ_1

Cîteva observații se impun cu necesitate la variația $G_m^{\text{amr}} = f(x_1)$, dată în fig. 9.28.

a) Conform condiției de stabilitate, ar trebui ca sistemul să fie stabil pe toată porțiunea ABC și nu numai pe AB, deoarece și porțiunea BC este convexă.

b) Conform principiului II al termodinamicii, se știe că sistemul este cu atît mai stabil cu cît energia liberă Gibbs eliberată în evoluția sa către starea de echilibru este mai mare. Ori, sistemul se separă în B, unde G_m^{amr} este mai mică decît cea corespunzătoare oricărui punct de pe AB.

Pentru a răspunde la aceste observații, noi am obținut forma explicită a derivatei de ordinul II a energiei libere Gibbs dată de ecuația (9.163). Derivînd în raport cu x_1 se obțin (9.175), (9.176) și (9.177):

$$\frac{\partial G_m}{\partial x_1} = \mu_1 - \mu_2 \quad (9.177)$$

Derivînd încă odată (9.177) în raport cu x_1 se obține:

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right) \quad (9.187)$$

Din (9.176):

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} = 0$$

avem:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right) = - \frac{x_1}{x_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) \quad (9.188)$$

Introducînd (9.188) în (9.187) rezultă:

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) + \frac{x_1}{x_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \left(\frac{1}{x_2} \right) \quad (9.189)$$

Expresia derivatei $(\partial \mu_1 / \partial x_1)$ din (9.189) se obține prin derivarea expresiei potențialului chimic dată de (8.97):

$$\mu_1^r = \mu_1^0 + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1$$

în raport cu x_1 :

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right) \quad (9.190)$$

Cu egalitatea (9.190), din (9.189) avem:

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} = RT \left(\frac{1}{x_1 x_2} + \frac{1}{x_2 \gamma_1} \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right) \quad (9.191)$$

Înmulțind (9.191) cu $x_1 x_2 \gamma_1$ obținem:

$$x_1 x_2 \gamma_1 \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} = \left(\gamma_1 + x_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right) RT \quad (9.192)$$

Pe aceeași cale se obține:

$$x_1 x_2 \gamma_1 \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} = \left(\gamma_2 + x_2 \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_2} \right) RT \quad (9.193)$$

Pentru un amestec binar vom nota:

$$\Gamma_i = \left(\gamma_i + x_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \right) RT \quad (9.194)$$

Funcția Γ_i , dată de (9.194), ne oferă informații suplimentare asupra stabilității și instabilității amestecurilor de lichide parțial miscibile (G. Bourceanu, P. Joulain, A. Bîrzu, I. Bîrzu et V. Melnig, ENTROPIE, 197, 47 1996).

Dacă în (9.194) se înlocuiesc expresiile lui γ_i ,date de ecuațiile lui van Laar (8.218), și se trasează $\Gamma_i = f(x_1)$, în aceeași reprezentare ca și $G_m^{amr} = f(x_1)$, pentru același amestec binar parțial miscibil, se obține curba Γ_i din fig. 9.30.

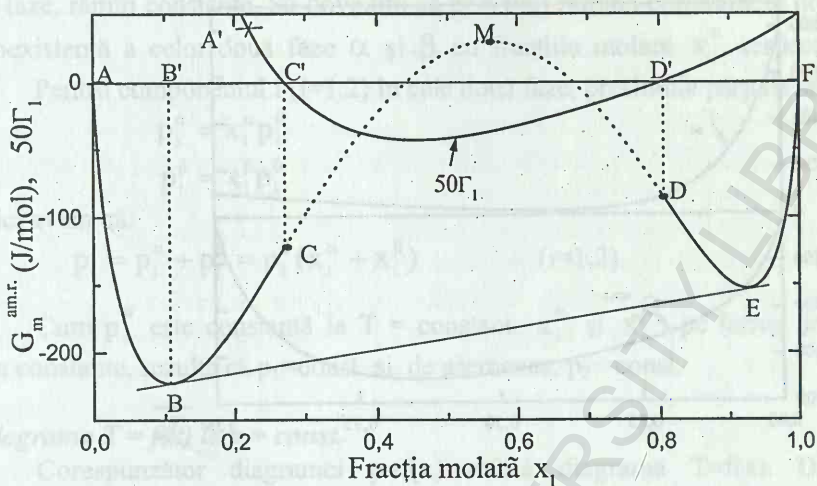


Fig. 9.30

Pe domeniul A'B'C' funcția $\Gamma_1 > 0$. Valoarea pozitivă a funcției Γ_1 indică existența forțelor de adeziune între moleculele amestecului binar, așa cum presiunea internă $\Pi > 0$, indică existența forțelor de coeziune dintre moleculele gazului real. Pe porțiunea A'B', unde concentrația componentului 1 este mică și $\gamma_1 \gg 1$, fiecare moleculă de component 1 este înconjurată de un mare număr de molecule de component 2. Acest aranjament conferă o mare stabilitate amestecului binar, stabilitate reflectată prin valoarea pozitivă a funcției Γ_1 .

Pe măsură ce se adaugă component 1, funcția Γ_1 descrește din ce în ce mai mult iar aceasta corespunde la o scădere a stabilității.

Cînd $\Gamma_1 = 0$, ceea ce corespunde la $\partial^2 G_m / \partial x_1^2 = 0$, amestecul este complet instabil. Apar forțele de repulsie.

Dacă din C' se coboară o paralelă la ordonată, aceasta va intersecta curba ABC chiar în punctul de inflexiune C.

Dacă se reprezintă $\Gamma_1 = f(x_1)$ pentru un amestec binar miscibil în orice proporție, atunci $\Gamma_1 > 0$ pe tot domeniul.

De exemplu, pentru amestecul apă-acetonă avem reprezentarea din fig. 9.31.

Se observă că, $G_m^{amr} < 0$ iar $\Gamma_{ac} > 0$ pe tot domeniul de concentrație. Cu ajutorul reprezentării $\Gamma_{ac} = f(x_{ac})$ putem spune că o soluție apoasă de 5% acetonă este mai stabilă decît o soluție de 50% acetonă.

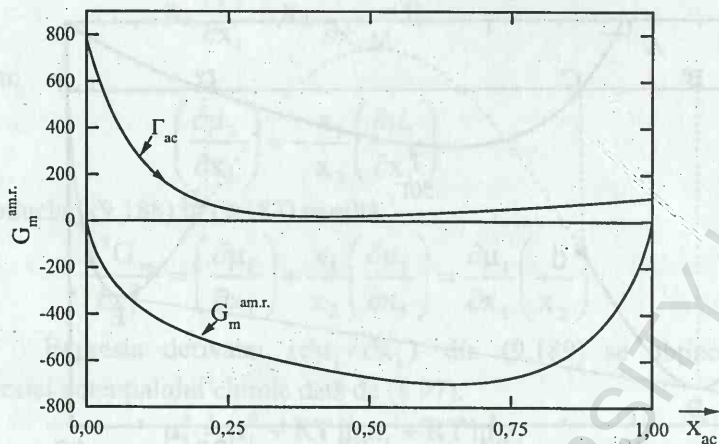


Fig. 9.31

Într-adevăr, un amestec de 50% acetonă separă mai ușor în procesul de distilare. În schimb, un amestec de 5% acetonă separă foarte greu (v. fig. 9.17).

Trebuie să se consume multă energie din afară pentru separare. Tocmai din acest motiv am denumit funcția Γ_i ca o funcție ce măsoară stabilitatea termodinamică a unui amestec binar.

9.5.5.2 Echilibrul lichid - vapori la lichide parțial miscibile

a) Diagrama $p=f(x)$ la $T = \text{const.}$

Pentru două lichide parțial miscibile, diagrama $p_i = f(x_i)$ prezintă trei domenii distincte și anume: două domenii corespunzătoare miscibilității reciproce și un domeniu corespunzător existenței celor două faze, α și β (fig. 9.32). Pe acest

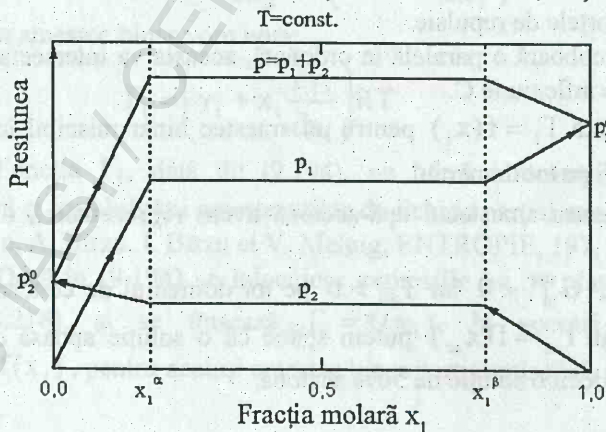


Fig. 9.32

domeniu presiunile parțiale, p_1 și p_2 , ale celor doi componenți, distribuiți în cele două faze, rămân constante. Să dovedim că $p_i = f(x_i)$ rămâne constantă în domeniul de coexistență a celor două faze α și β cu fracțiile molare x_i^α respectiv x_i^β .

Pentru componentul i ($i=1,2$) în cele două faze, presiunile parțiale sînt:

$$\begin{aligned} p_i^\alpha &= x_i^\alpha p_i^0 \\ p_i^\beta &= x_i^\beta p_i^0 \end{aligned} \quad (9.195)$$

De aici avem că:

$$p_i = p_i^\alpha + p_i^\beta = p_i^0 (x_i^\alpha + x_i^\beta) \quad (i=1,2) \quad (9.196)$$

Cum p_i^0 este constantă la $T = \text{constant}$, x_i^α și x_i^β pe întreg domeniul rămân constante, rezultă că $p_i = \text{const.}$ și, de asemenea, $p_2 = \text{const.}$

b) Diagrama $T = f(x)$ la $p = \text{const.}$

Corespunzător diagramei $p=f(x)$ există diagrama $T=f(x)$. Deoarece presiunea totală, $p=p_1+p_2$, în domeniul coexistenței fazelor, este mai mare decît presiunea p_i^0 a oricărui component pur, temperatura de fierbere a celor două faze în echilibru este mai mică decît T_i^0 a oricăruia dintre componenți (fig. 9.33).

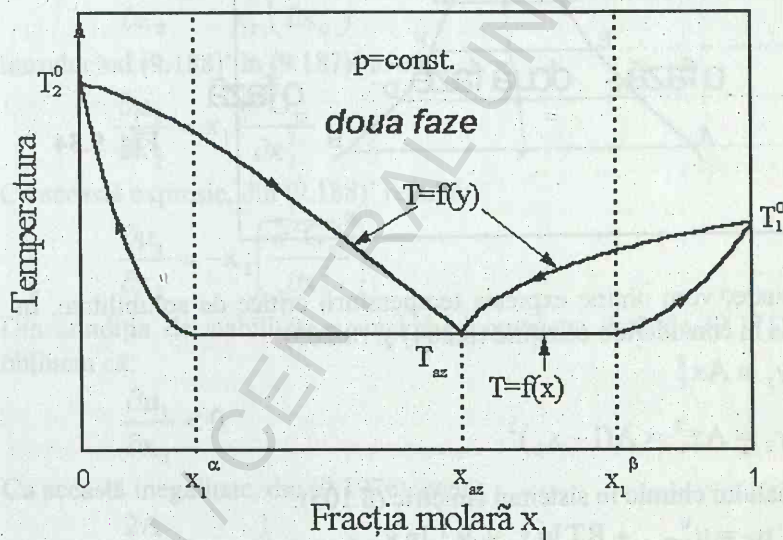


Fig. 9.33

În cazul lichidelor parțial miscibile, întotdeauna va exista un azeotrop în care $x_i^L = y_i^V = x_{az}$ deoarece, așa cum se observă, $T=f(y)$ și $T=f(x)$ au un punct comun (T_{az}). Abscisa acestui punct comun, x_{az} , redă compoziția vaporilor indiferent de cantitățile celor două soluții conjugate.

9.5.5.3 Influența temperaturii asupra miscibilității celor două faze

Considerăm cele două faze conjugate, α și β , în echilibru la $T = \text{const.}$ (fig. 9.34). La T_1 , compoziția este $(x_1^\alpha)_A$ și $(x_1^\beta)_B$, corespunzătoare punctelor A și B.

Dacă se ridică temperatura de la T_1 la T_2 , se constată că diferența dintre compozițiile celor două faze s-a micșorat. Aceste compoziții corespund punctelor C și D. Cu ridicarea temperaturii, diferența dintre fracțiile molare ale celor două faze scade și mai mult. Rezultă că gradul de miscibilitate reciprocă al celor două lichide crește cu ridicarea temperaturii (energia cinetică a moleculelor crește). La o anumită temperatură, numită temperatură critică superioară (TCS), cele două faze s-au contopit în una singură. Dreptele ce unesc punctele ce desemnează compozițiile celor două faze conjugate în echilibru se numesc *conode* sau *linii de legătură*. Pentru a determina exact TCS se unesc punctele de pe mijlocul fiecărei conode și se extrapolează pînă intersectează curba miscibilității reciproce ACEGIJHFDB (fig. 9.34).

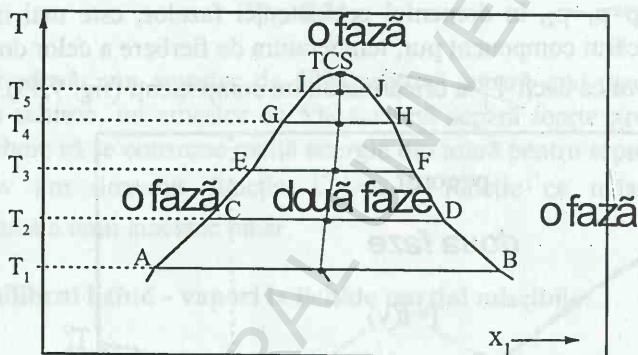


Fig. 9.34

În continuare, vom obține expresia temperaturii critice de solubilitate. În acest sens vom lua în considerare ecuațiile (8.204) și (8.205):

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 = A(1-x_2)^2$$

și expresia potențialului chimic în sistemul simetric (8.105):

$$\mu_i = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (i=1,2)$$

Înlocuind în (8.107), ecuațiile (8.204) și (8.205), avem respectiv:

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^0 + RT \ln(1-x_2) + Ax_2^2 \quad (9.197a)$$

$$\mu_2 = \mu_{2(T,p)}^0 + RT \ln x_2 + A(1-x_2)^2 \quad (9.197b)$$

Cu observația că, în sistemul de referință simetric $\mu_1^{0(\alpha)} = \mu_1^{0(\beta)}$, prin derivarea expresiei (9.197a) în raport cu x_2 , obținem:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{RT}{1-x_2} + 2x_2 A \quad (9.197c)$$

Să stabilim semnul derivatei $\partial \mu_1 / \partial x_2$ din (9.197c). Revenim la (9.163):

$$G_m = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 \quad (9.163)$$

Prin derivare în raport cu x_2 și ținând cont de (8.37) avem (9.176)' și (9.177)':

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = 0$$

respectiv:

$$\frac{\partial G_m}{\partial x_2} = \mu_2 - \mu_1$$

Derivând încă odată (9.177)' în raport cu x_2 se obține (9.187)':

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right) - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)$$

Din (9.176)' rezultă (9.188)':

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{x_2}{x_1} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)$$

Introducând (9.188)' în (9.187)' avem:

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = x_1 \frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \quad (9.197d)$$

Cu această expresie, din (9.188)' rezultă:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} = -x_2 \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \right) \quad (9.197e)$$

Din condiția de stabilitate a unei faze omogene dată de (9.171), din (9.197e), obținem că:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} < 0 \quad (9.197f)$$

Cu această inegalitate, din (9.197c) avem:

$$\frac{2A}{RT} < \frac{1}{x_2(1-x_2)} \quad (9.197g)$$

Dacă $2A / RT$ este pozitiv și suficient de mare, inegalitatea (9.197g) nu poate fi satisfăcută pe tot domeniul de concentrație. Din condiția de maxim a funcției $f=x_2(1-x_2)$ obținem $x_2=0,5$ și valoarea maximă a funcției este 0,25.

Valoarea minimă a funcției $f = 1/x_2(1-x_2)$ este 4. Deci, pentru toate valorile $2A / RT > 4$, inegalitatea (9.197g) nu mai este satisfăcută. Peste această valoare sistemul se separă în cele două faze. Să notăm cu $(x_2)_c$ și T_c , compoziția

critică și respectiv temperatura critică la care sistemul se separă în cele două faze. Din (9.197c) obținem:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right)_c = -\frac{RT_c}{1 - (x_2)_c} + 2\alpha(x_2)_c = 0 \quad (9.197h)$$

și

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2^2} \right)_c = -\frac{RT_c}{[1 - (x_2)_c]^2} + 2\alpha = 0 \quad (9.197i)$$

Din acest sistem de ecuații rezultă:

$$(x_2)_c = 0,5$$

$$T_c = \frac{A}{2R} \quad (9.197j)$$

Rezultă că dacă energia liberă Gibbs de exces este dată de $G_m^{\text{ex}} = Ax_1x_2$ (soluții regulate) din care se obțin ecuațiile (8.204) și (8.205), compoziția critică corespunde la un amestec echimolecular al celor doi componenți. La această compoziție, cu $T > T_c$, inegalitatea (9.197g) întotdeauna este satisfăcută, și deci sistemul prezintă o singură fază. Dacă $T < T_c$, sistemul se separă în două faze.

Sînt lichide parțial miscibile la care prin coborîrea temperaturii cele două lichide devin miscibile în orice proporție, adică acestea prezintă temperatura critică inferioară TCI, de solubilitate totală (fig. 9.35). De asemenea, sînt lichide care prezintă atât TCS cît și TCI (fig. 9.36).

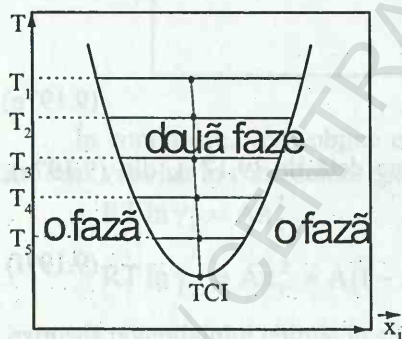


Fig. 9.35

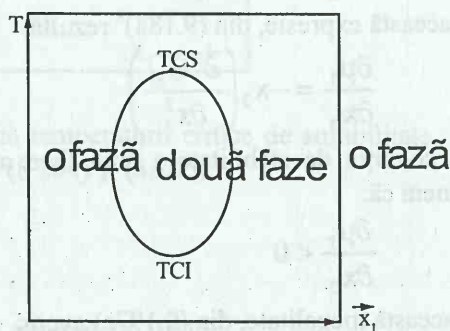


Fig. 9.36

9.5.6 Sisteme cu lichide nemiscibile

Sînt lichide ca, de exemplu, sulfură de carbon-apă sau clorbenzen-apă etc. care au solubilitatea mutuală atât de mică încît, practic, acestea pot fi considerate ca total nemiscibile. Presiunea totală de deasupra celor două lichide nemiscibile ce se găsesc în contact este dată de suma presiunilor componentilor puri la temperatura respectivă (fig. 9.37). Deci,

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 + p_2^0 \quad (9.198)$$

Compoziția vaporilor de deasupra este dată de ecuațiile:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^0}{p_1^0 + p_2^0}; \quad y_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{p_2^0}{p_1^0 + p_2^0} \quad (9.198a)$$

Observăm că compoziția rămâne aceeași indiferent de cantitățile celor două faze lichide în contact.

Conform definiției temperaturii de fierbere, este de așteptat ca lichidele nemiscibile în contact să fiarbă la o temperatură mai mică decât temperatura de fierbere a celor două lichide nemiscibile luate separat, deoarece acestea, conform cu (9.198), egalează ușor presiunea exterioară (fig. 9.37).

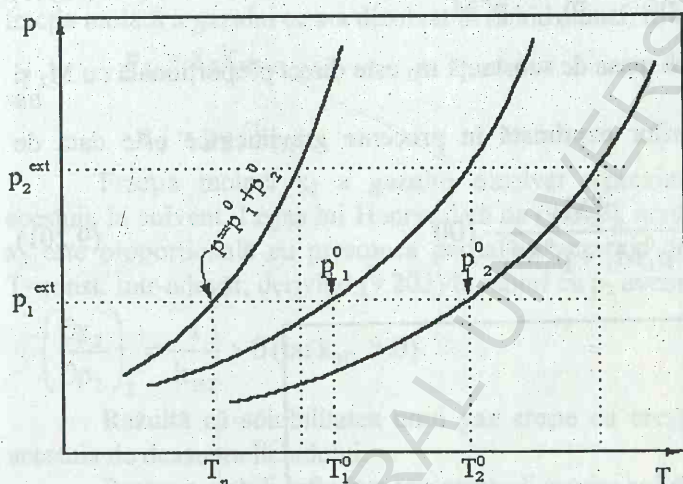


Fig. 9.37

Reprezentînd presiunea totală în funcție de temperatură, se găsește temperatura de fierbere, T_n , a celor două lichide nemiscibile pentru diferite presiuni exterioare.

Este evident că odată cu creșterea presiunii exterioare crește și temperatura de fierbere a celor două lichide nemiscibile (fig. 9.37). Temperatura de fierbere rămîne constantă atît timp cît coexistă cele două lichide nemiscibile în contact. Cînd unul din cele două lichide dispare, atunci temperatura de fierbere crește atingînd temperatura de fierbere a lichidului ce a fost în exces (fig. 9.38). Punctul A redă compoziția vaporilor corespunzătoare echilibrului a trei faze.

9.5.6.1 Antrenarea cu vapori

Deoarece temperatura de fierbere a două lichide nemiscibile în contact este mai mică decât temperatura de fierbere a oricărui lichid nemiscibil, s-a dezvoltat o tehnică de purificare a unor substanțe organice ce au temperatura de fierbere ridicată și s-ar descompune la o distilare obișnuită. Tehnica se numește antrenarea cu vapori și constă în barbotarea vaporilor de apă prin masa de lichid organic.

Vaporii au un dublu rol: parte din aceștia condensează și cedează căldură lichidului organic iar restul creează o presiune care, însumată cu presiunea substanței organice, egalează presiunea exterioară. Vaporii de apă împreună cu cei ai substanței organice trec apoi printr-un refrigerent unde condensează.

Raportul între numărul de moli din amestecul de vaporii se obține ușor luând în considerație (9.198a):

$$\frac{y_2}{y_1} = \frac{p_2^0}{p_1^0} \text{ sau } \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2^0}{p_1^0} \quad (9.199)$$

Raportul între masele celor doi componenți este:

$$\frac{m_2/M_2}{m_1/M_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} = \frac{p_2^0}{p_1^0} \Leftrightarrow \frac{m_2}{m_1} = \frac{p_2^0 M_2}{p_1^0 M_1} \quad (9.200)$$

Observăm, deci, că masa de substanță m_2 este direct proporțională cu M_2 și presiunea de vaporii.

Compoziția vaporilor exprimată în procente gravimetrice este dată de relația:

$$c_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot 100 = \frac{p_2^0 M_2}{p_1^0 M_1 + p_2^0 M_2} \cdot 100 \quad (9.201)$$

obținută ușor din (9.200).

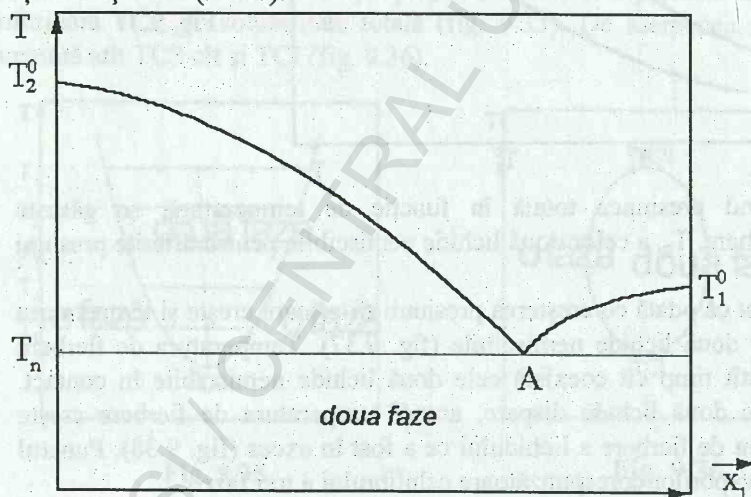


Fig. 9.38

Aplicația 9.8

Un amestec de apă (1) și Cl-benzen (2) se distilează la $p_{ex}=740,2\text{mmHg}$, când temperatura de fierbere este de $90,3^\circ\text{C}$. La această temperatură $p_1^0=530,1$ și $p_2^0=210,1\text{mmHg}$. Care este compoziția vaporilor în Cl-benzen?

Rezolvare

Conform cu (9.191), avem:

$$c_2 = \frac{210,1 \cdot 112,5 \cdot 100}{530,1 \cdot 18 + 210,1 \cdot 112,5} = 71,24\%$$

Experimental se găsește compoziția în vapori a Cl-benzenului de 71,4%.

9.6 Solubilitatea gazelor în lichide

La studiul echilibrului L-V, pentru soluții ideale, s-a găsit ecuația lui Henry (9.74):

$$p_i = x_i k_{Hi} \quad (i = 2, 3, 4, \dots, c)$$

unde k_{Hi} este constanta lui Henry. Ecuația este valabilă pentru soluții.

Această ecuație descrie corect și procesul de dizolvare a gazelor în lichide pure. Dacă p_2 este presiunea parțială a unui gaz de deasupra lichidului și x_2 este fracția molară a gazului ce s-a dizolvat în lichid atunci, în acord cu (9.74), avem:

$$p_2 = x_2 k_{H2}$$

sau

$$x_2 = p_2 / k_{H2} \quad (9.202)$$

Fracția molară x_2 a gazului dizolvat reprezintă tocmai solubilitatea acestuia în solvent. Legea lui Henry, dată de (9.202), arată că solubilitatea gazului x_2 este proporțională cu presiunea parțială a acestuia de deasupra lichidului la $T = \text{const.}$ Într-adevăr, derivând (9.202) în raport cu p_2 avem:

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial p_2} \right)_T = \frac{1}{k_{H2}} > 0 \quad (\text{cu } k_{H2} > 0) \quad (9.203)$$

Rezultă că solubilitatea unui gaz crește cu creșterea presiunii parțiale a acestuia de deasupra lichidului.

Pentru a stabili influența temperaturii asupra solubilității gazului, se pleacă de la condiția de echilibru între cele două faze, scrisă pentru gazul dizolvat:

$$\mu_2^{(g)} = \mu_2^{(s)} \quad (9.204)$$

cu

$$\mu_2^{(g)} = \mu_{2(T,p_0)}^{(g)} + RT \ln \frac{p_2}{p_0} \quad (9.205)$$

respectiv

$$\mu_2^{(s)} = \mu_{2(T,p)}^{(s)} + RT \ln x_2 \quad (9.206)$$

De unde rezultă:

$$\ln \left(\frac{x_2}{p_2 / p_0} \right) = \frac{\mu_{2(T,p_0)}^{(g)} - \mu_2^{(s)}}{RT} \quad (9.207)$$

Derivând (9.207) în raport cu T , la $p = \text{const.}$ se obține:

$$\frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(g)}}{T} \right)_p - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(s)}}{T} \right)_p \right] \quad (9.208)$$

Luînd în considerație ecuațiile lui Gibbs - Helmholtz (8.32), avem:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(g)}}{T} \right)_p = -\frac{H_{m_2}^{(g)}}{T^2}; \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{(s)}}{T} \right)_p = -\frac{H_{m_2}^{(s)}}{T^2} \quad (9.209)$$

Cu (9.209), ecuația (9.208) ia forma:

$$\frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T} \right)_p = \frac{H_{m_2}^{(s)} - H_{m_2}^{(g)}}{RT^2} = \frac{{}^i\Delta_{diz}H}{RT^2} \quad (9.210)$$

În acord cu (5.44), ${}^i\Delta_{diz}H$ din (9.210) reprezintă efectul termic integral de dizolvare la saturație. Cum ${}^i\Delta_{diz}H < 0$, rezultă că $(\partial x_2 / \partial T)_p < 0$. Deci cînd $T \uparrow$ $x_2 \downarrow$. Creșterea temperaturii influențează negativ solubilitatea gazelor. Dimpotrivă, scăderea temperaturii influențează pozitiv dizolvarea gazelor. Din acest motiv, concentrația oxigenului în apele mărilor reci este cu mult mai mare decît la temperatura obișnuită. Transportul oxigenului la unele specii de pești se face atît prin hemoglobină cît și prin dizolvarea oxigenului în plasma biologică.

Integrînd (9.210) pe un interval de temperatură T_1 - T_2 și considerînd că ${}^i\Delta_{diz}H$ rămîne constant pe acest interval, avem:

$$\ln \frac{(x_2)_{T_2}}{(x_2)_{T_1}} = \frac{{}^i\Delta_{diz}H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (9.211)$$

Însă, ${}^i\Delta_{diz}H$ variază cu temperatura, ca orice efect termic. Luînd în considerație această observație, pentru influența temperaturii asupra dizolvării gazelor, s-a propus următoarea ecuație (Sandler):

$$\ln x_2 = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 \quad (9.212)$$

Constantele A, B, C, D și E, evident, depind de natura soluției gaz-solvent și se determină experimental pentru cinci perechi de valori x_2 -T.

Tot o influență negativă asupra solubilității gazelor în lichide o are și prezența electroliților din lichide. Explicația fenomenului este simplă, dacă se ia în considerație faptul că moleculele de solvent (apa) sînt angajate în interacțiunea ion-dipol (hidratarea ionilor). Aceasta este și cauza scăderii relative a presiunii de vapori a solventului odată cu creșterea fracției molare a substanței dizolvate (v. ecuația 9.76).

Dizolvarea gazelor în lichide are o mare importanță, mai ales în industria chimică. Obținerea soluțiilor de HCl, a H_2SO_4 , a soluțiilor de NH_3 sînt cîteva exemple. De asemenea, obținerea apelor carbogazoase.

În practica industrială solubilitatea nu se exprimă prin intermediul fracțiilor molare, ci cu ajutorul coeficienților de absorbție Bunsen și Ostwald.

9.6.1 Coeficientul de absorbție Bunsen, α

Se definește ca volumul de gaz calculat în condiții normale, $T_0=273K$ și $p_0=1atm$, dizolvat în unitatea de volum de solvent la temperatura T de lucru și la presiunea parțială a gazului de 1atm. Deci,

$$\alpha = \frac{V_0^g}{V^l} \quad (9.213)$$

$$\frac{pV^g}{T} = \frac{p_0V_0^g}{T_0} \quad (9.214)$$

Dacă,

$$p = p_0 \Rightarrow V_0^g = V^g(T_0/T) \quad (9.215)$$

Cu (9.215), din (9.213) se obține:

$$\alpha = \left(\frac{V^g}{V^l} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) = \frac{V^g}{V^l} \frac{273}{T} \quad (9.216)$$

9.6.2 Coeficientul de absorbție Ostwald, β

Se definește ca fiind volumul de gaz absorbit în unitatea de volum de solvent, volumele fiind măsurate la temperatura de lucru (de echilibru). Deci,

$$\beta = V^g/V^l \quad (9.217)$$

Luînd în considerație (9.207), din (9.216) rezultă:

$$\alpha = \beta(273/T) \quad (9.218)$$

În tabelul (9.4) se dau coeficienții de absorbție Bunsen, $\alpha[m^3/lm^3\text{apa}]$, ai unor gaze în apă.

Tabelul 9.4

Gazul	$T = 273K$	$T = 373K$
He	$9,4 \cdot 10^{-3}$	-
N_2	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
O_2	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$
H_2	$2,15 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
CO_2	1,70	-
SO_2	79,8	18,8
NH_3	1303,0	195,0

Aplicația 9.9

Solubilitatea oxigenului în apă la $T=298\text{K}$ și $p=1\text{atm}$ este de $3,931 \cdot 10^{-3}$, în 100cm^3 de apă. Să se exprime solubilitatea O_2 în apă în aceste condiții de T și p , folosind coeficienții de absorbție Bunsen și Ostwald.

Rezolvare

Conform cu (9.216), trebuie aflat V^g :

$$V^g = \frac{m}{M} \frac{RT}{p} = \frac{3,93 \cdot 10^{-6} (\text{kg})}{32 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{1,013 \cdot 10^5} = 3,004 \cdot 10^{-6} \text{m}^3$$

Introducând valoarea lui V^g în (9.216), avem:

$$\alpha = \frac{V^g}{V^l} \cdot \frac{273}{T} = \frac{3,004 \cdot 10^{-6}}{100 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{273}{298} = 0,0275 \frac{\text{m}^3 \text{O}_2}{\text{lm}^3 \text{apa}}$$

Coeficientul Ostwald conform cu (9.208) este:

$$\beta = \alpha \cdot \frac{T}{273} = \frac{298}{273} \cdot 0,0275 = 0,030 \frac{\text{m}^3 \text{O}_2}{\text{lm}^3 \text{apa}}$$

9.7 Proprietățile coligative ale soluțiilor

Scăderea presiunii de vapori a solventului de deasupra unei soluții, creșterea temperaturii de fierbere, scăderea temperaturii de congelare și presiunea osmotică a soluțiilor sînt proprietăți ce depind de numărul de specii din soluțiile respective. Din acest motiv, aceste proprietăți se numesc *proprietăți coligative*.

Pentru studiul acestor proprietăți vom lua în considerație soluțiile foarte diluate cu solvit nevolatil. În plus, solvitul nu se dizolvă în solventul solid.

Proprietățile coligative își au originea în scăderea potențialului solventului lichid din soluție deoarece $x_1 < 1$ ($\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$) (8.92)). Potențialul solventului fiind mai mic în soluție, soluția nu mai are tendința de a trimite molecule de solvent deasupra. Drept urmare, în acord cu ecuațiile (9.65) și (9.68)

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \sum_{i=2}^c x_i$$

ce redau legea lui Raoult, presiunea de vapori, p_1 , a solventului de deasupra soluției este mai mică decât presiunea de vapori a solventului pur la aceeași temperatură, adică $p_1 < p_1^0$ deoarece $x_1 < 1$. Ca rezultat, curba de echilibru $p = f(T)$ a vaporilor de deasupra soluției se va situa sub curba presiunii de vapori a solventului pur (fig. 9.39).

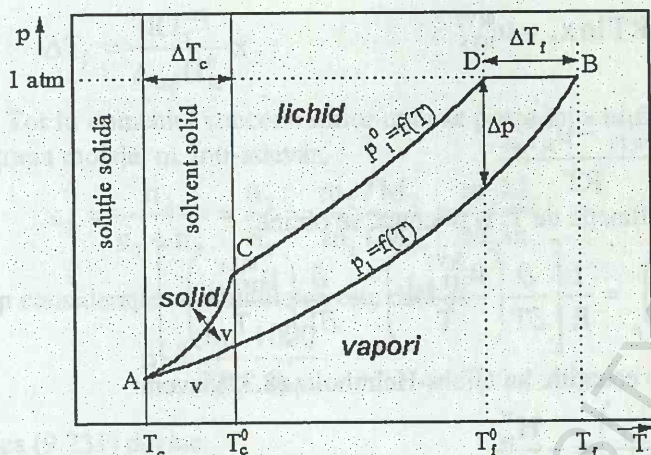


Fig. 9.39

Ca o consecință directă a micșorării presiunii de vapori, temperatura de fierbere, T_f , a soluției va fi mai mare decât temperatura de fierbere, T_f^0 , a solventului pur, la aceeași presiune exterioară. Diferența, $T_f - T_f^0$ se numește *creștere ebullioscopică* și depinde de natura solventului și concentrația soluției (mai corect, de numărul speciilor din soluție; molecule, ioni pozitivi și negativi). Curba AC redă echilibrul dintre solventul solid pur și vaporii săi. Curba AB redă echilibrul dintre soluția lichidă și vaporii, iar CD echilibrul L-V al solventului.

De asemenea, temperatura de congelare a unei soluții cu solvit nevolatil, T_c , este mai mică decât temperatura de congelare a solvitului pur T_c^0 (fig. 9.39). Și în acest caz, scăderea temperaturii de congelare depinde de numărul speciilor din soluția diluată. Toate aceste proprietăți enumerate mai sus, ce depind de concentrația speciilor din soluție, se numesc, așa cum am spus, proprietăți coligative, iar mărimile corespunzătoare se numesc mărimi coligative. Le vom studia în cele ce urmează.

9.7.1 Creșterea temperaturii de fierbere a soluțiilor. Ebullioscopia

La temperatura de fierbere a soluției se stabilește echilibrul lichid-vapori (L-V) și, deci, potențialele chimice ale solventului în cele două faze sînt egale $\mu_1^L = \mu_1^V$:

$$\mu_{1(T,p)}^{0(L)} + RT \ln x_1 = \mu_{1(T,p)}^{0(V)} + RT \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right) \quad (9.219)$$

Pentru solvent, $\mu_{1(T,p)}^{0(L)} = \mu_{1(T,p)}^{0(L)}$.

Deoarece s-a considerat solvitul nevolatil, rezultă că la temperatura de fierbere a soluției trebuie ca presiunea de vapori, p_1 , a solventului să egaleze presiunea exterioară $p_1 = p_0 = 1 \text{ atm}$. În acest caz (9.219) devine:

$$\mu_{1(T,p)}^{(L)} + RT \ln x_1 = \mu_{1(T)}^{(V)} \quad (9.220)$$

sau

$$\ln x_1 = \frac{\mu_{1(T)}^{(V)} - \mu_{1(T,p)}^{(L)}}{RT} \quad (9.221)$$

Derivând (9.221), în funcție de T, la p=const. se obține:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p_0)}^{(V)}}{T} \right)_p - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p)}^{(L)}}{T} \right)_p \right] \quad (9.222)$$

Luînd în considerație ecuațiile lui Gibbs-Helmholtz (8.32), avem:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p_0)}^{(V)}}{T} \right) = -\frac{H_m^V}{T^2} \quad (9.223)$$

și

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p)}^{(L)}}{T} \right) = -\frac{H_m^L}{T^2} \quad (9.224)$$

Cu (9.223) și (9.224) ecuația (9.222) devine:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left(-\frac{H_m^V}{T^2} + \frac{H_m^L}{T^2} \right) = -\frac{1}{RT^2} (H_m^V - H_m^L) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT^2} \quad (9.225)$$

Integrăm (9.225), în membrul stîng între $x_1=1$ (solvent pur) și x_1 (fracția molară a solventului în soluție), iar în membrul drept între T_f^0 și T_f :

$$\int_{x_1=1}^{x_1} d \ln x_1 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{R} \int_{T_f^0}^{T_f} \frac{1}{T^2} dT \quad (9.226)$$

de unde

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{R} \left[\frac{1}{T_f^0} - \frac{1}{T_f} \right] \quad (9.227)$$

sau

$$\ln(1 - x_2) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{R} \frac{T_f - T_{0f}}{T_f^0 T_f} \quad (9.228)$$

Dezvoltăm în serie Taylor funcția logaritmică,

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 + \frac{x_2^2}{2!} - \frac{x_2^3}{3!} + \dots \quad (9.229)$$

și reținem numai primul termen deoarece, $x_2 \rightarrow 0$. Cu notațiile $T_f - T_f^0 = \Delta T_f$ și $T_f^0 T_f = T_f^{02}$, ecuația (9.228) ia forma:

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^{02}}{\Delta_{\text{vap}} H_m^0} x_2 \quad (9.230)$$

Tot în domeniul concentrațiilor mici se poate înlocui fracția molară, x_2 , cu concentrația molală, m . Într-adevăr,

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1} = \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1} \quad (9.231)$$

Luînd în considerație că molalitatea este dată de:

$$m = \frac{m_2}{M_2} \frac{1000}{m_1} \quad (9.232)$$

egalitatea (9.231) devine:

$$x_2 = \frac{m M_1}{1000} \quad (9.233)$$

Introducînd (9.233) în (9.230), obținem:

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^{02} M_1}{\Delta_{\text{vap}} H_m^0 1000} m = K_e m \quad (9.234)$$

Să observăm că raportul din membrul doi conține numai mărimi fizice ce depind de natura solventului și, deci, acest raport este o constantă pentru un anumit solvent. Această constantă notată cu K_e se numește *constantă ebullioscopică* și conform cu (9.234) indică o creștere molală a temperaturii de fierbere a soluției.

Deoarece K_e depinde numai de natura solventului, rezultă că soluțiile realizate cu același solvent dar cu solviți diferiți, la aceeași concentrație molală, vor avea aceeași creștere ebullioscopică, $\Delta T_f = T_f - T_f^0$, pentru substanțe ce nu disociază în mai multe specii. Dacă disociază în doi ioni, atunci creșterea este dublă. Astfel a descoperit Arrhenius că unele substanțe disociază în specii numite ioni. Constantele ebullioscopice sînt tabelate pentru diferiți solvenți (Tabelul 9.4).

Ecuția (9.234) este foarte importantă, deoarece permite calculul masei molare a substanței dizolvate. Într-adevăr, înlocuind expresia molalității (9.232) în (9.234), se obține:

$$\Delta T_f = K_e \frac{m_2}{M_2} \frac{1000}{m_1} \quad (9.235)$$

sau

$$M_2 = \frac{K_e m_2}{\Delta T_f m_1} 1000 \quad (9.235)'$$

Tabelul 9.5

Solventul	T_f^0 (°C)	$\Delta_{\text{vap}} H_m^0$ (J / mol)	K_e
apă	100	40715,86	0,512
etanol	75,4	40008,60	1,22
benzen	80,1	30759,75	2,53
cloroform	61,2	29629,80	3,63
tetraclorură de carbon	76,5	33337,71	5,03

Aplicația 9.10

Să se afle T_f a soluției obținută prin dizolvarea a 58,5g NaCl în 500g apă.

Rezolvare

Deoarece NaCl disociază în doi ioni ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) rezultă că molalitatea este:

$$m = 2\text{mol}/1000\text{g} = 2 \cdot 2 \text{ ion} - \text{gram}/1000 = 4$$

Deci,

$$\Delta T_f = \frac{8,3145(373,16)^2 \cdot 18}{40715,86 \cdot 1000} \cdot 4 = 2,047.$$

Rezultă că soluția va fierbe la 102,047°C.

Aplicația 9.11

Explicați molecular de ce presiunea de vapori a solventului de deasupra soluției este mai mica decât a solventului pur la aceeași temperatură.

9.7.2 Scăderea temperaturii de congelare a soluțiilor. Crioscopia

Scăderea temperaturii de congelare (denivelare crioscopică) a unei soluții cu solvit nevolatil conduce la apariția de cristale ale solventului pur. În momentul apariției cristalelor de solvent pur la $T=\text{const.}$, se stabilește un echilibru între solventul solid pur și soluția lichidă. La echilibru potențialele chimice ale solventului în cele două faze sînt egale:

$$\mu_1^{(S)} = \mu_1^{(L)} \quad (9.236)$$

unde $\mu_1^{(S)}$ este potențialul chimic al solventului solid pur, iar $\mu_1^{(L)}$ este potențialul solventului în soluția lichidă. Deoarece solventul solid este pur, rezultă că $\mu_1^{(S)} = \mu_{1(T,p)}^{0(S)}$ și egalitatea (9.236) devine:

$$\mu_{1(T,p)}^{0(S)} = \mu_{1(T,p)}^{0(L)} + RT \ln x_1 \quad (9.237)$$

sau

$$\ln x_1 = \frac{\mu_{1(T,p)}^{0(S)} - \mu_{1(T,p)}^{0(L)}}{RT} \quad (9.238)$$

$\mu_{1(T,p)}^{0(S)} \neq \mu_{1(T,p)}^{0(L)}$, deoarece primul se referă la solvent pur solid iar al doilea la solvent pur lichid, dar la aceeași T și p).

Derivând (9.238) în funcție de T la $p = \text{const.}$, avem:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p)}^{0(S)}}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p)}^{0(L)}}{T} \right) \right] \quad (9.239)$$

Însă,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p)}^{0(L)}}{T} \right) = -\frac{H_m^L}{T^2} \text{ și } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{1(T,p)}^{0(S)}}{T} \right) = -\frac{H_m^S}{T^2} \quad (9.240)$$

Cu (9.240), egalitatea (9.239) devine:

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{1}{R} \left(-\frac{H_m^S}{T^2} + \frac{H_m^L}{T^2} \right) = \frac{1}{RT^2} (H_m^L - H_m^S) = \frac{\Delta_{\text{top}} H_m^0}{RT^2} \quad (9.241)$$

sau

$$\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{top}} H_m^0}{RT^2} \quad (9.242)$$

În (9.241), $H_m^{(S)}$ și $H_m^{(L)}$ reprezintă entalpiile molare ale solventului pur în starea solidă, respectiv în starea lichidă iar $\Delta_{\text{top}} H_m^0$ este entalpia molară de topire egală și de semn contrar cu entalpia molară de solidificare (congelare). Separînd variabilele și integrînd între $x_1=1$ (solvent pur) și x_1 corespunzător soluției iar în membrul drept între T_c^0 (temperatura de congelare a solventului pur) și T_c (a soluției) se obține:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_{\text{top}} H_m^0}{R} \left[\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_c^0} \right] \quad (9.243)$$

sau

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_{\text{top}} H_m^0}{R} \left[\frac{T_c^0 - T_c}{T_c^0 T_c} \right]$$

Luînd în considerație (9.229) și notațiile

$$T_c T_c^0 \approx T_c^{02}; \quad T_c^0 - T_c = \Delta T_c$$

ecuația (9.243) devine:

$$\Delta T_c = \frac{RT_c^{02}}{\Delta_{\text{top}} H_m} x_2 \quad (9.244)$$

Înlocuind expresia fracției molare dată de (9.233) în (9.244) se obține:

$$\Delta T_c = \frac{RT_c^{02}}{\Delta_{\text{top}} H_m} \frac{M_1}{1000} m \quad (9.245)$$

Să observăm că, și în cazul acesta, raportul conține numai mărimi fizice caracteristice solventului pur. Acest raport se notează cu K_c și reprezintă *constanta crioscopică* sau scăderea molală a punctului de solidificare sau de topire. Cu aceasta (9.245) devine:

$$\Delta T_c = K_c m \quad (9.246)$$

Luînd în considerație (9.232) avem:

$$\Delta T_c = K_c \frac{m_2}{M_2} \frac{1000}{m_1} \quad (9.247)$$

de unde

$$M_2 = \frac{K_c m_2}{\Delta T_c m_1} 1000 \quad (9.248)$$

Și ecuația (9.248) este utilizată la determinarea maselor molare M_2 ale substanțelor dizolvate într-un solvent de constantă crioscopică K_c . În tabelul 9.6 se dau constantele crioscopice pentru cîteva substanțe.

În cazul soluțiilor reale de electrolit, scăderea temperaturii de congelare, dată de (9.246), poate fi redată prin ecuația (9.356), exprimată prin coeficientul osmotic (v.9.10).

Tabelul 9.6

Solventul	T_i (K)	$\Delta_i H_m$ (J / mol)	K_c
apă	273,16	6014,00	1,86
dioxan	284,4	12596,85	4,70
benzen	278,53	9838,93	5,12
ciclohexanol	297,0	1787,00	38,28
camfor	470,0	6821,55	40,00

Comparînd K_c din tabelul 9.5 cu K_c din tabelul 9.6 se observă că constantele crioscopice, pentru același solvent, sînt mult mai mari decît constantele ebulioscopice. Din acest motiv, pentru determinarea maselor molare, se preferă metoda crioscopică. Deoarece K_c pentru camfor are o valoare foarte mare, acesta se folosește la determinarea masei molare prin metoda crioscopică.

9.7.3 Presiunea osmotică

Noțiunea de osmoză desemnează trecerea solventului pur în soluția proprie atunci cînd sînt despărțiți printr-o membrană semipermeabilă. Trecerea moleculelor de solvent pur prin membrana semipermeabilă se datorează faptului că potențialul

chimic al solventului pur, μ_1^0 , este mai mare decât potențialul chimic al solventului din soluție, μ_1 , adică $\mu_1^0 > \mu_1$ (8.92). Membrana permite doar trecerea moleculelor de solvent deoarece moleculele de solvit sînt prea mari în raport cu dimensiunea porilor. Aplicînd legea fazelor la $T=\text{const}$, avem:

$$l = c - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Sistemul fiind monovariant, rezultă că modificarea concentrației unei faze duce la modificarea presiunii.

Mai întîi vom prezenta calitativ apariția fenomenului de osmoză.

La capătul unui tub T se leagă o membrană semipermeabilă M. În tub se introduce o soluție apoasă de zahăr pînă la un anumit nivel. Tubul cu soluția de zahăr se introduce într-un vas cu apă pură (fig. 9.40).

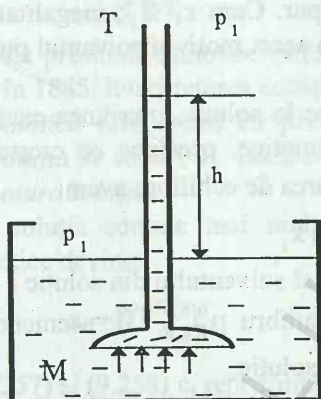


Fig. 9.40

La început, atît deasupra solventului pur cît și deasupra soluției, acționează presiunea p_1 . De îndată ce solventul și soluția au fost puse în contact, se observă că nivelul soluției crește în tubul T. După un timp, nivelul soluției în tub atinge înălțimea h care rămîne constantă. Este evident că, la $T=\text{const}$ și $p_1=\text{const}$, creșterea nivelului soluției în tub se datorează numai trecerii moleculelor de solvent (apă) prin membrană în tubul cu soluție. Deci, datorită fenomenului de osmoză a apărut coloana de soluție ce creează presiunea hidrostatică $p_h = \rho gh$, care se opune trecerii pe mai departe a moleculelor de solvent prin membrana M. Această presiune creată, datorită fenomenului de osmoză, constituie tocmai presiunea osmotică, $\pi = \rho gh$. Dacă de la început s-ar exercita o presiune din exterior asupra soluției din tub, egală chiar cu presiunea osmotică realizată de coloana h , atunci soluția ar rămîne la nivelul inițial. Rezultă că presiunea osmotică este egală dar de semn contrar cu presiunea ce ar trebui să se exercite asupra soluției pentru a opri trecerea moleculelor de solvent în soluție chiar la momentul inițial, $t=0$.

Deci, solventul și soluția, despărțite prin membrana semipermeabilă, sînt în echilibru termodinamic, fie datorită presiunii osmotice, $\pi = \rho gh$, realizată de coloana h , fie datorită presiunii realizate artificial deasupra soluției.

În cele ce urmează ne propunem să găsim expresia presiunii osmotice în funcție de concentrația molară a soluției.

În momentul inițial, când presiunea de deasupra solventului pur și a soluției este aceeași, adică p_1 , potențialul chimic al solventului pur $\mu_{1(T,p_1)}^{(L)}$ este mai mare decât potențialul chimic al solventului din soluție $\mu_{1(T,p_1,x_1)}^{(S)}$, adică:

$$\mu_{1(T,p_1)}^{(L)} > \mu_{1(T,p_1,x_1)}^{(S)} \quad (9.249)$$

sau

$$\mu_{1(T,p_1)}^{(L)} > (\mu_{1(T,p_1)}^{(S)} + RT \ln x_1) \quad (9.250)$$

Starea de referință $\mu_{1(T,p_1)}^{(S)}$ este starea de component pur la aceeași temperatură și presiune ca și dizolvantul pur. Cum $x_1 < 1$, inegalitatea (9.250) în momentul inițial se realizează. Tocmai din acest motiv dizolvantul pur are tendința de a trece în soluție.

Pe măsură ce dizolvantul pur trece în soluție, presiunea exercitată asupra soluției se modifică datorită presiunii osmotice, presiune ce crește pînă atinge starea de echilibru, când $p = p_1 + \pi$. La starea de echilibru avem:

$$\mu_{1(T,p_1)}^{(L)} = \mu_{1(T,p)}^{(S)} + RT \ln x_1 \quad (9.251)$$

Să observăm că potențialul chimic al solventului din soluție a crescut de la valoarea inițială, $\mu_{1(T,p_1)}^{(S)}$, la valoarea de echilibru $\mu_{1(T,p)}^{(S)}$. De asemenea, în (9.251) a crescut și fracția molară a solventului din soluție.

Creșterea potențialului solventului din soluție, evident, se datorează creșterii presiunii de la p_1 la $p = p_1 + \pi$. Dependența potențialului de presiune este dată de:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_1 \quad (9.252)$$

Să integrăm (9.252) între potențialul dizolvantului pur $\mu_{1(T,p_1)}^{(L)}$ și a dizolvantului din soluție $\mu_{1(T,p)}^{(S)}$, iar în membrul drept între p_1 și $p = p_1 + \pi$:

$$\int_{\mu_{1(T,p_1)}^{(L)}}^{\mu_{1(T,p)}^{(S)}} d\mu_1 = \int_{p_1}^p \bar{V}_1 dp \quad (9.253)$$

Cum lichidele sînt incompresibile, $\bar{V}_1 = \text{constant}$ și (9.253) devine:

$$\mu_{1(T,p)}^{(S)} - \mu_{1(T,p_1)}^{(L)} = \bar{V}_1(p - p_1) = \bar{V}_1\pi \quad (9.254)$$

Comparînd (9.254) cu (9.251), avem:

$$\pi \bar{V}_1 = -RT \ln x_1 = -RT \ln(1 - x_2) \quad (9.255)$$

Înlocuind (9.229) în (9.255) se obține:

$$\pi \bar{V}_1 = -RT \left(-\frac{x_2}{1!} + \frac{x_2^2}{2!} + \frac{x_2^3}{3!} + \dots \right) \quad (9.256)$$

Deoarece soluțiile sînt foarte diluate, vom lua în considerație numai primul termen al dezvoltării și deci,

$$\pi \bar{V}_1 = RTx_2 \quad (9.257)$$

Dacă considerăm $\bar{V}_1 \approx V_{m_1}$ și $x_2 \approx n_2 / n_1$, din (9.257) rezultă:

$$\pi = \frac{n_2}{n_1 V_{m_1}} RT = \frac{n_2}{V_d} RT \quad (9.258)$$

sau

$$\pi = c_2 RT \quad (9.259)$$

Expresia presiunii osmotice (9.259) a fost dată prima dată de van't Hoff, experimental, în 1885. Interpretarea ecuației (9.259) dată de van't Hoff a fost:

Presiunea osmotică este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanța dizolvată în soluția de volum, V, dacă s-ar găsi în stare de gaz perfect în volumul V și la temperatura soluției.

Dacă soluția conține mai mulți componenți dizolvați, atunci expresia presiunii osmotice devine:

$$\pi = RT \sum_{i=2}^n c_i \quad (9.260)$$

În (9.257) și (9.258) c_i reprezintă concentrația molară, dacă se consideră că volumul dizolvantului este egal cu volumul soluției obținute. (Pentru soluții de electroliți vezi (9.361))

În tabelul (9.7) se dau presiunile osmotice obținute experimental și cele calculate cu (9.259) pentru soluții apoase de zahăr la $T=273K$.

Tabelul 9.7

c (mol / L)	$\pi_{(exp)}$ (atm)	$\pi_{(calc)}$ (atm)
0,02922	0,650	0,655
0,05843	1,270	1,330
0,13150	2,910	2,950
0,5328	14,210	11,950
0,8766	26,800	19,700

Să observăm că valorile calculate cu (9.259) sînt în bun acord cu cele experimentale doar în domeniul concentrațiilor mici, unde comportarea soluțiilor este ideală.

În prezent, măsurătorile de presiune osmotică își găsesc utilizări în determinarea maselor moleculare ale substanțelor cu molecule mici, dar și a maselor moleculare medii ale polimerilor și biopolimerilor. În acest scop, din (9.258), obținem:

$$\pi = \frac{m_2}{V_d} \frac{RT}{M_2} \quad (9.261)$$

sau

$$\pi = c'_2 \frac{RT}{M_2} \quad (9.262)$$

Din reprezentarea $\pi = f(c'_2)$ se obține $\operatorname{tg} \alpha = RT/M_2$, din care se determină masa molară, M_2 . În (9.262), c'_2 reprezintă masa în grame pe un litru solvent.

Raportul

$$\frac{\pi}{c'_2} = \frac{RT}{M_2} = \text{const.} \quad (9.263)$$

rămîne constant numai în domeniul concentrațiilor mici și pentru substanțe cu mase moleculare mici. În cazul concentrațiilor mai mari, și mai ales în cazul soluțiilor de biopolimeri, trebuie să luăm în considerație și termenul al doilea și al treilea din dezvoltarea în serie Taylor (v. 9.256) și astfel obținem:

$$\frac{\pi}{c'_2} = \frac{RT}{M_2} [1 + Bc'_2 + gB^2 c'^2_2] \quad (9.264)$$

Coeficientul, B este o măsură a interacțiunii solvent-solvit. Coeficientul g depinde de natura solventului și ia valori între $1/4$ și 0 . Din derivata la origine se determină M_2 , iar din panta dreptei, $\operatorname{tg} \alpha = B$, se determină valoarea constantei B (fig. 9.42).

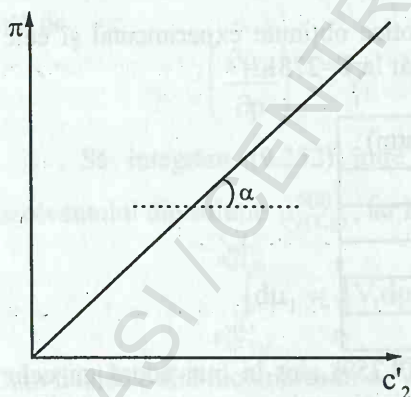


Fig. 9.41

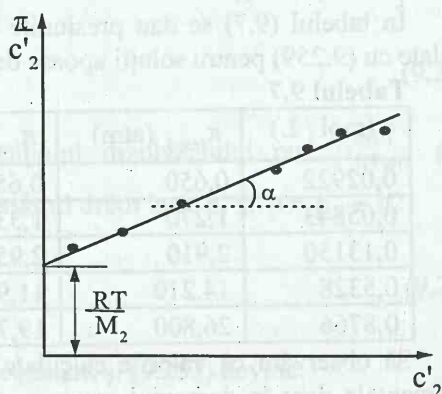


Fig. 9.42

9.7.4 Ecuația unificată a mărimilor coligative

Din cele studiate în paragrafele precedente rezultă că pentru soluții binare diluate cu solvit nevolatil, scăderea relativă a presiunii de vapori, creșterea temperaturii de fierbere, scăderea temperaturii de congelare și presiunea osmotică a

soluțiilor, pentru un solvent dat, nu depind decât de fracția molară a substanței dizolvate și nu de natura acesteia. Grupînd ecuațiile (9.76), (9.230), (9.244) și (9.259), cele afirmate apar evidente:

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \Delta T_f \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{RT_{\text{of}}^2} = \Delta T_c \frac{\Delta_{\text{top}} H_m^0}{RT_{\text{oc}}^2} = \frac{\pi V_{\text{ml}}^0}{RT} \quad (9.265)$$

Din (9.265) rezultă că, într-adevăr, mărimile: $(p_1^0 - p_1)/p_1^0$, ΔT_f , ΔT_c și π depind de numărul speciilor chimice din soluție și din acest motiv, așa cum s-a spus, toate aceste mărimi se numesc *mărimi coligative*.

Șirul de ecuații de mai sus arată că dacă două soluții au una dintre mărimile coligative identice atunci, evident, și celelalte mărimi coligative sînt aceleași. Astfel de soluții se numesc *soluții izotonice*.

Prin introducerea ecuației (9.231)

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2}{m_1} \frac{M_1}{M_2}$$

în (9.265) se obține:

$$M_2 = \frac{m_2}{m_1} M_1 \frac{p_1^0}{p_1^0 - p_1} = \frac{m_2}{m_1} \frac{1000 K_e}{\Delta T_f} = \frac{m_2}{m_1} \frac{1000 K_c}{\Delta T_c} = \frac{m_2}{m_1} M_1 \frac{RT}{\pi V_{\text{ml}}^0}; \quad (9.266)$$

Aceasta este ecuația ce unește toate mărimile coligative. După posibilități, se aplică una sau două metode, concomitent, pentru determinarea masei molare a substanței dizolvate. Totuși, așa cum s-a mai menționat, cea mai utilizată este presiunea osmotică apoi criometria.

Aplicația 9.12

La dizolvarea a 2,47g de naftalină în 60,5g cloroform s-a găsit că $\Delta T_f = 1,20$ grade. La dizolvarea unui gram dintr-o hidrocarbură în 70,2g cloroform s-a găsit o denivelare ebullioscopică, $\Delta T_f = 0,71$ grade. Să se determine masa molară a hidrocarburi.

Rezolvare

Din (9.235) avem:

$$K_e = \frac{m_1}{m_2} \frac{M_2}{1000} \Delta T_f = \frac{60,5 \cdot 128 \cdot 1,2}{2,47 \cdot 1000} = 3,76 \text{ grad} \cdot \text{molal}^{-1}$$

Masa molară M_2 a hidrocarburi se calculează introducînd constanta ebullioscopică, K_e , a cloroformului în (9.235)':

$$M_2 = \frac{1,0}{70,2} \cdot \frac{1000 \cdot 3,75}{0,71} = 75,43 \text{ g/mol}$$

Aplicația 9.13

Presiunea osmotică a unei soluții apoase de γ -lactoglobulină, ce conține 1,346g de proteină la 100 cm^3 de soluție, este de 9,85cm coloană apă, la 25°C . Să se determine masa molară a proteinei dacă $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,997 \text{ g/cm}^3$.

Rezolvare

Utilizând (9.259), obținem expresia pentru masa molară:

$$\pi = c_2 RT = \frac{n_2}{V} RT = \frac{m_2}{M_2 V} RT \Rightarrow M_2 = \frac{m_2 RT}{\pi V}$$

Presiunea osmotică creată este egală chiar cu presiunea hidrostatică realizată de coloana de apă, adică

$$\pi = \rho gh = \frac{0,997 \cdot 10^{-3}}{10^{-6}} \cdot 9,81 \cdot 9,85 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot \text{m} \right] = 963,4 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

Introducând această valoare în expresia masei molare, obținem:

$$M_2 = \frac{1,346 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 298}{963,4 \cdot 10^2 \cdot 10^{-6}} = 34,6 \text{ kg / mol proteină}$$

Aplicația 9.14

În 1000g de apă se dizolvă 68,42g de zahăr ($M_2=342\text{g/mol}$). Să se afle:

a) creșterea temperaturii de fierbere și scăderea temperaturii de congelare la o presiune exterioară de 760 Torr, dacă $\Delta_{\text{vap}} H_m^0 = 4,06 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ și $\Delta_{\text{top}} H_m^0 = 6,0 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$.

b) scăderea presiunii de vapori a soluției.

c) presiunea osmotică a acestei soluții la 20°C. La această temperatură, $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 17,35 \text{ Torr}$ iar densitatea soluției $\rho = 1,024 \text{ g/cm}^3$.

Rezolvare

a) Fără a face vreo aproximare, se calculează ΔT_f cu (9.230):

$$\Delta T_f = \frac{RT_{\text{of}}^2}{\Delta_{\text{vap}} H_m^0} x_2 \text{ cu } x_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = 3,58 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta T_f = \frac{8,314 \cdot (373)^2}{4,06 \cdot 10^4} \cdot 3,58 \cdot 10^{-3} = 0,10^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_c = \frac{RT_{\text{oc}}^2}{\Delta_{\text{top}} H_m^0} x_2 = \frac{8,314 \cdot (273)^2}{6,0 \cdot 10^3} \cdot 3,58 \cdot 10^{-3} = 0,37^\circ\text{C}$$

b) $\Delta p = p_1^0 - p_1 = p_1^0 - x_1 p_1^0 = 17,35 - 0,996 \cdot 17,35 = 0,04 \text{ Torr}$.

c) $\pi = c_2 RT$; $c_2 = n_2 / V$; $V = m / \rho = (1000 + 68,42) / 1,024 = 1043 \text{ cm}^3$ de unde, $c_2 = (68,42 / 342) / 1043 = 1,91 \cdot 10^{-1} / \text{dm}^3 = 1,91 \cdot 10^2 \text{ mol/m}^3$

$$\pi = 1,91 \cdot 10^2 \cdot 8,314 \cdot 293 = 4,65 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 4,59 \text{ atm}.$$

9.8 Echilibrul soluție-cristal în sisteme binare

9.8.1 Echilibrul soluție concentrată-solvit solid. Echilibrul de dizolvare

La adăugarea unei cantități mici de solvit solid într-un solvent adecvat, solvitul se dizolvă în solvent, rezultând o soluție omogenă. Dacă se continuă adăugarea de solvit se ajunge la o cantitate maximă de solvit dizolvat. Peste această limită, o cantitate oricât de mică de solvit adăugat nu se mai dizolvă ci se depune la partea inferioară a vasului (la aceeași temperatură). Între soluția saturată și solvitul solid nedizolvat se stabilește un echilibru termodinamic, în acest caz numit echilibru de dizolvare.

Dacă $\mu_2^{(S)}$ este potențialul chimic al solvitului solid pur, iar $\mu_2^{(L)}$ potențialul chimic al solvitului din soluția lichidă, atunci la echilibru avem:

$$\mu_{2(T,p)}^{(S)} = \mu_{2(T,p,x_2)}^{(L)} \quad (9.267)$$

Luînd în considerație:

$$\mu_2^{(S)} = \mu_{2(T,p)}^{0(S)} \text{ și } \mu_2^{(L)} = \mu_{2(T,p)}^{0(L)} + RT \ln a_2 \quad (9.268)$$

egalitatea (9.267) devine:

$$\mu_{2(T,p)}^{0(S)} = \mu_{2(T,p)}^{0(L)} + RT \ln a_2 \quad (9.269)$$

sau

$$\ln a_2 = \frac{\mu_{2(T,p)}^{0(S)} - \mu_{2(T,p)}^{0(L)}}{RT} \quad (9.270)$$

La temperatură constantă, membrul drept este constant și,

$$a_2 = x_2 \gamma_2 = \text{const.} \quad (9.271)$$

În (9.271), a_2 reprezintă activitatea de saturație, iar x_2 tocmai solubilitatea.

În practică, *solubilitatea se exprimă în grame de substanță dizolvată în 100g solvent pur, la T și p constante.*

Adăugarea de alte substanțe nu modifică valoarea de saturație a activității, a_2 , dar poate modifica coeficientul de activitate γ_2 și implicit solubilitatea x_2 , astfel ca produsul $x_2 \gamma_2$ să rămână constant.

În continuare, să studiem influența temperaturii asupra solubilității. O variație elementară a unui parametru ce determină starea de echilibru duce la o deplasare elementară a echilibrului, după care acesta se restabilește imediat. Deci,

$$d\mu_2^{(S)} = d\mu_2^{(L)} \quad (9.272)$$

Să observăm că $\mu_2^{(S)} = \mu_2^{0(S)}$ depinde numai de T și p. Deci,

$$d\mu_2^{(S)} = \left(\frac{\partial \mu_2^{(S)}}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{(S)}}{\partial p} \right)_T dp \quad (9.273)$$

iar

$$d\mu_2^{(L)} = \left(\frac{\partial \mu_2^{(L)}}{\partial T} \right)_{p, a_2} dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{(L)}}{\partial p} \right)_{T, a_2} dp + \left(\frac{\partial \mu_2^{(L)}}{\partial a_2} \right)_{T, p} da_2 \quad (9.274)$$

Luând în considerație semnificațiile derivatelor parțiale avem:

$$-S_{m_2}^{(S)} dT + V_{m_2}^{(S)} dp = -\bar{S}_2^{(L)} dT + \bar{V}_2^{(L)} dp + RT d \ln a_2 \quad (9.275)$$

Ultimul termen din membrul drept este diferențiala expresiei (9.268). În condiții izobare, (9.275) devine:

$$RT d \ln a_2 = (\bar{S}_2^{(L)} - S_{m_2}^{(S)}) dT \quad (9.276)$$

La echilibru afinitatea procesului de dizolvare sau variația energiei Gibbs a procesului de dizolvare este nulă și deci,

$${}^i\Delta_{diz} H^{sat} = T {}^i\Delta_{diz} S^{sat} \quad (9.277)$$

unde ${}^i\Delta_{diz} H^{sat}$ reprezintă efectul termic integral de dizolvare corespunzător limitei de saturație, ${}^i\Delta_{diz} S^{sat}$ variația entropiei corespunzătoare aceluiași proces, dată de:

$${}^i\Delta_{diz} S^{sat} = \bar{S}_2^{(L)} - S_{m_2}^{(S)} \quad (9.278)$$

Din (9.277) și (9.276) rezultă:

$$\frac{d}{dT} \ln a_2 = \frac{{}^i\Delta_{diz} H^{sat}}{RT^2} \quad (9.279)$$

Ecuatia (9.279) permite studiul influenței temperaturii asupra solubilității solvitului. Într-adevăr, dacă ${}^i\Delta_{diz} H^{sat} > 0$, solubilitatea crește cu creșterea temperaturii. Marea majoritate a sărurilor dizolvate în apă au ${}^i\Delta_{diz} H^{sat} > 0$. Dacă ${}^i\Delta_{diz} H^{sat} < 0$, solubilitatea scade cu creșterea temperaturii (fig. 9.43).

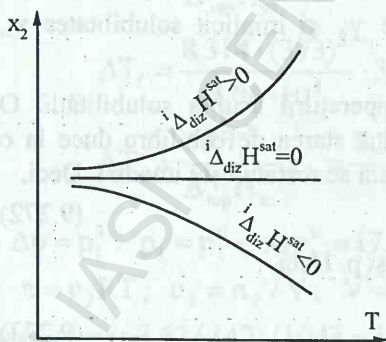


Fig. 9.43

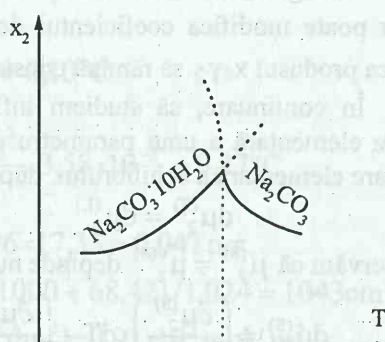


Fig. 9.44

Aşa cum s-a menţionat la efectul termic de dizolvare (v. 5.7.1), cristalohidraţii au ${}^i\Delta_{\text{diz}}H^{\text{sat}} > 0$ în timp ce sarea anhidră are ${}^i\Delta_{\text{diz}}H^{\text{sat}} < 0$. Rezultă că curbele de solubilitate, ce redau echilibrul solid-soluţie în acest caz, au pante diferite. Punctul de intersecţie a celor două curbe corespunde temperaturii de transformare a sării hidratate în sare anhidră (fig. 9.44).

Pe un domeniu mic de temperatură se poate considera că ${}^i\Delta_{\text{diz}}H^{\text{sat}}$ rămâne constant şi (9.279) poate fi integrată:

$$\ln \frac{x_2''\gamma_2''}{x_2'\gamma_2'} = \frac{{}^i\Delta_{\text{diz}}H^{\text{sat}}}{R} \left[\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right] \quad (9.280)$$

Ecuatia (9.280) permite calculul solubilităţii x_2'' la temperatura T_2'' dacă se cunoaşte solubilitatea x_2' la temperatura $T_1' < T_2''$ şi, de asemenea, permite calculul lui ${}^i\Delta_{\text{diz}}H^{\text{sat}}$ dacă se cunosc solubilităţile la cele două temperaturi.

Pentru soluţii ideale, când $\gamma_2 = 1$, experimental s-a constatat că ${}^i\Delta_{\text{diz}}H^{\text{sat}} = \Delta_{\text{top}}H_m^0$, adică trecerea solvitului în soluţie necesită aceeaşi energie ca şi topirea solvitului. În acest caz, (9.279) ia forma:

$$\frac{d}{dT} \ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{top}}H_m^0}{RT^2} \quad (9.281)$$

Integrând (9.281) între $x_2 = 1$ (cristal solid) şi x_2 (în soluţie) iar în membrul drept între T_t^0 (temperatura de topire) şi T (temperatura la care se determină solubilitatea, de obicei la $T = 298\text{K}$), obţinem:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{top}}H_m^0}{R} \left[\frac{1}{T_t^0} - \frac{1}{T} \right] \quad (9.282)$$

Conform cu (9.282), solubilitatea x_2 a unui solvit nu ar depinde de natura solventului. De exemplu, pentru naftalină, care are $\Delta_{\text{top}}H_m^0 = 1,9 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$ şi

$T_t^0 = 353\text{K}$, la $T = 298\text{K}$, solubilitatea calculată cu (9.282) este $x_2 = 0,304$.

Solubilitatea determinată experimental în mai mulţi solvenţi este dată în tabelul 9.8.

Tabelul 9.8

Solvent	benzen	toluen	Cl-benzen	O ₂ N-C ₆ H ₆	CCl ₄	CS ₂	C ₂ H ₅ OH
solubilitatea (x_2)	0,292	0,289	0,317	0,295	0,257	0,290	0,024

Deci, în mulţi solvenţi, solubilitatea experimentală este apropiată de cea calculată, cu excepţia etanolului care are structura moleculară total diferită.

Din ecuația (9.282), rezultă câteva concluzii foarte importante stabilite de Hildebrand:

a) Dacă se consideră două substanțe solide cu entalpii de topire foarte apropiate, atunci într-un solvent dat va fi mai solubilă cea cu temperatura de topire mai mică.

b) Dacă două solide au temperaturile de topire foarte apropiate dar entalpiile molare de topire sînt diferite, atunci cel mai solubil este compusul cu entalpia de topire cea mai mică.

9.8.2 Echilibrul de fază topitură-solid în sisteme binare

Printre echilibrele de fază, lichid-solid, de un interes deosebit este topitura a două metale, oxizi sau săruri, în echilibru cu faza solidă.

În faza de topitură cei doi componenți, A și B, sînt miscibili în orice proporție, formînd o soluție omogenă. În faza solidă cei doi componenți formează separat cristale pure.

Diagrama de fază, $T=f(x)$ la $p=\text{const}$, în acest caz, are practic aceeași alură ca diagrama $T=f(x)$ în cazul lichidelor parțial miscibile (v. fig. 9.33). În cele ce urmează, se descrie trasarea diagramei $T=f(x)$ pentru echilibrul topitură-solid.

Se determină temperatura de solidificare pentru o serie de topituri formate din componenții A și B luați în diferite proporții. Datele obținute sînt reprezentate în diagrama $T=f(x)$ unde, x este fracția molară a unuia dintre componenți (fig. 9.45).

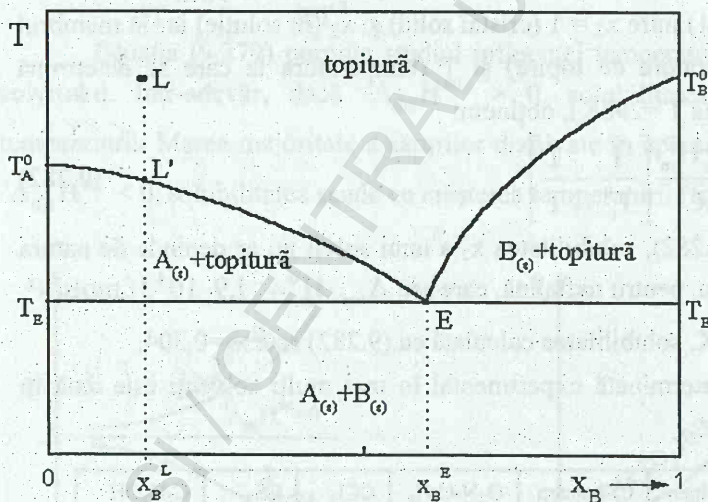


Fig. 9.45

Diagrama conține două curbe de topire distincte: $T_A^0 E$ și $T_B^0 E$ unde, T_A^0 și T_B^0 reprezintă temperatura de topire a componentului A, respectiv a componentului B.

Să presupunem că avem o topitură de compoziție x_B^L la temperatura

$T_L > T_A^0$. Dacă se răcește izobar acest amestec, în momentul cînd temperatura a atins temperatura T_L , de pe curba de topire $T_A^0 E$, atunci începe să separe componentul A sub formă de cristale. Prin separarea cristalelor de componentul A topitura se îmbogățește în component B. Continuînd răcirea (punctele corespunzătoare temperaturii sînt pe curba $T_A^0 E$), mereu se separă cristale de A pînă cînd s-a atins temperatura T_E și compoziția x_B^E . Acum începe să separe și componentul B. La temperatura T_E și compoziția x_B^E sînt trei faze în echilibru: topitura, solidul A și solidul B. Varianța sistemului este: $l = c - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$. Cum $p = \text{const}$, rezultă că varianța sistemului în punctul E este zero. Deci, există o singură temperatură și o singură compoziție la care se separă simultan din lichid două faze solide, formînd un amestec, numit amestec *eutectic*, de compoziție constantă. La T_E și x_B^E , topitura are aceeași compoziție ca și faza solidă cu care este în echilibru.

Temperatura, T_E , corespunzătoare apariției amestecului eutectic este cea mai joasă, de unde și denumirea de eutectic (topire ușoară, în lb. greacă). Dacă se pornește de la o topitură mai bogată în component B, decît cea corespunzătoare eutecticului, prin răcire ușoară separă componentul B. Cînd soluția a ajuns la temperatura eutecticului, T_E , și compoziția acestuia, x_E , atunci începe să cristalizeze și componentul A. O scădere infinit mică a temperaturii eutecticului, care este temperatura de echilibru între cele trei faze, duce la dispariția fazei lichide.

Experimental, s-a constatat că atunci cînd cristalizează un singur component (în perioada inițială, pînă la T_E), cristalele sînt mai mari decît cristalele ce apar sub T_E . Aceasta se explică prin faptul că, odată atinsă temperatura eutecticului, solidificarea se realizează spontan în întreaga masă a topiturii.

Ca și la echilibrul lichid-vapori (L-V), din reprezentarea $T=f(x)$, se pot obține relații cantitative în ceea ce privește raportul de separare a celor doi componenți din topitură.

Să presupunem că avem o topitură binară, formată inițial din n_A moli component A și n_B moli component B, cu $n_A > n_E$.

Fracția molară a componentului B corespunzătoare punctului L din fig. 9.46 este:

$$x_B^L = \frac{n_B^L}{n_A^L + n_B^L} = \overline{DL} \quad (9.283)$$

Între temperaturile, T_A^0 și T_E , sistemul conține două faze: topitura și cristale solide din component A. Topitura, la temperatura T_L (fig. 9.46), conține ambii componenți și are compoziția dată de abscisa punctului C de pe curba de cristalizare $T_A^0 E$. Deci, fracția molară a componentului B în punctul C este:

$$x_B^C = \frac{n_B^C}{n_A^C + n_B^C} = \overline{DC} \quad (9.284)$$

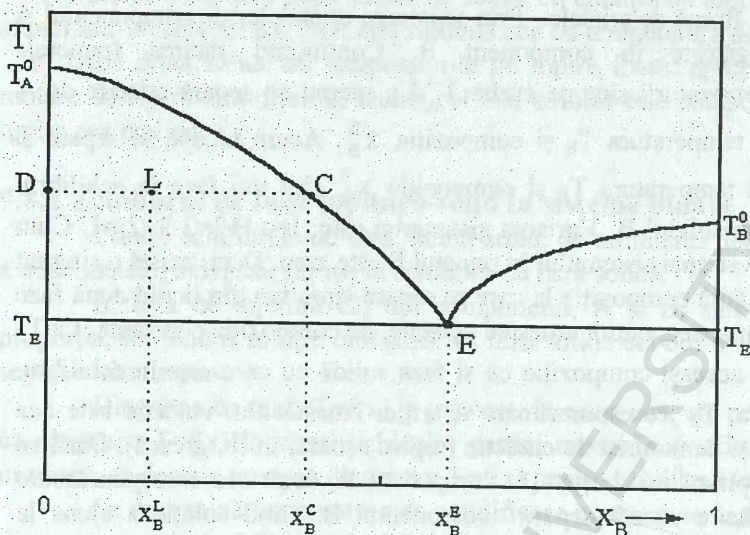


Fig. 9.46

În (9.284), n_A^C și n_B^C reprezintă numărul de moli de component A și de component B, care se găsesc în topitură. Întrucât inițial s-a plecat de la un amestec mai bogat în componentul A ($n_A > n_E$), din topitură s-au separat numai cristale de component A și deci,

$$n_B^L = n_B^C \quad (9.285)$$

respectiv:

$$n_A^L = n_A^D + n_A^C \quad (9.286)$$

unde n_A^D reprezintă numărul de moli de component A din stare solidă, iar n_A^C în topitură. Din (9.283) și (9.284) avem respectiv:

$$n_B^L = \overline{DL}(n_A^L + n_B^L)$$

$$n_B^C = \overline{DC}(n_A^C + n_B^C)$$

Cu acestea, egalitatea (9.285) devine:

$$\overline{DL}(n_A^L + n_B^L) = \overline{DC}(n_A^C + n_B^C) \quad (9.287)$$

Înlocuind în (9.287) pe n_A^L și n_B^L cu expresiile din (9.285) și (9.286) avem:

$$\overline{DL}n_A^D = (\overline{DC} - \overline{DL})(n_A^C + n_B^C) \quad (9.288)$$

Luând în considerație egalitatea $\overline{DC} - \overline{DL} = \overline{LC}$, din (9.288) se obține:

$$\frac{n_A^D}{n_A^C + n_B^C} = \frac{\overline{LC}}{\overline{DL}} \quad (9.289)$$

Egalitatea (9.289) exprimă *regula pîrghiei*, pe care am mai aplicat-o și la echilibrul L-V.

Numărul de moli de component A și component B, corespunzător punctului L, în cele două faze este:

$$(n_A^C + n_B^C) = \frac{\overline{DL}}{\overline{DC}} (n_A^L + n_B^L) \quad (\text{topitură}) \quad (9.290)$$

$$n_A^D = \frac{\overline{LC}}{\overline{DC}} (n_A^L + n_B^L) \quad (\text{solidă}) \quad (9.291)$$

Se poate obține regula pîrghiei și dacă în locul fracțiilor molare se folosesc fracțiile masice. Desigur, reprezentarea se va da în coordonate temperatură - fracție masică.

9.8.2.1 Calculul termodinamic al compoziției eutecticului

În cazul unei topituri ce prezintă eutectic, curbele de echilibru topitură-solid (fig. 9.45) sînt determinate de izobara (9.282).

Curbele $T_A^0 E$ și $T_B^0 E$ (fig. 9.46) sînt date respectiv de ecuațiile:

$$\ln(1 - x_B^t) = -\frac{\Delta_{\text{top}} H_A^0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^0} \right] \quad (9.292)$$

$$\ln x_B^t = -\frac{\Delta_{\text{top}} H_B^0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B^0} \right] \quad (9.293)$$

unde $1 - x_B^t = x_A^t$ reprezintă fracția molară a componentului A în topitură, iar x_B^t fracția molară a componentului B în topitură.

În punctul eutectic E, așa cum s-a spus, sînt trei faze în echilibru: topitura și cristalele de A și de B. Rezultă că, în punctul eutectic, ecuațiile (9.292) și (9.293) sînt satisfăcute simultan:

$$\ln(1 - x_B^E) = -\frac{\Delta_{\text{top}} H_A^0}{R} \left[\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_A^0} \right] \quad (9.294)$$

și

$$\ln x_B^E = -\frac{\Delta_{\text{top}} H_B^0}{R} \left[\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_B^0} \right] \quad (9.295)$$

Dacă presupunem că entropiile de topire ale celor doi componenți sînt aproximativ aceleași, atunci avem:

$$\frac{\Delta_{\text{top}} H_A^0}{RT_A^0} \cong \frac{\Delta_{\text{top}} H_B^0}{RT_B^0} = \alpha \quad (9.296)$$

Cu (9.296), ecuațiile (9.294) și (9.295) iau forma:

$$\left. \begin{aligned} \ln(1 - x_B^E) &= \alpha \left(\frac{T_E - T_A^0}{T_E} \right) \\ \ln x_B^E &= \alpha \left(\frac{T_E - T_B^0}{T_E} \right) \end{aligned} \right\} \quad (9.297)$$

Prin împărțirea ecuațiilor (9.297), membru cu membru, obținem:

$$\frac{\ln(1 - x_B^E)}{\ln x_B^E} = \frac{T_E - T_A^0}{T_E - T_B^0} \quad (9.298)$$

Pentru un sistem binar, indiferent de compoziția inițială, temperatura eutecticului, T_E , este aceeași și, deci, membrul drept din (9.298) este constant. Notînd raportul din membrul drept cu β , obținem:

$$\ln(1 - x_B^E) = \beta \ln x_B^E \quad (9.299)$$

sau

$$\ln(1 - x_B^E) = \ln(x_B^E)^\beta \quad (9.300)$$

și încă

$$1 - x_B^E = (x_B^E)^\beta \quad (9.301)$$

Ecuațiile (9.299)-(9.301) sînt ecuații transcendente, ce pot fi rezolvate numai numeric. În acest sens se dau valori lui x_B^E în intervalul deschis $x_B^E \in (0,1)$ și se obțin valori pentru $1 - x_B^E$ și $(x_B^E)^\beta$. Reprezentarea este dată în fig. (9.47).

Intersecția dreptei $1 - x_B^E$ și a curbei $(x_B^E)^\beta$ reprezintă tocmai compoziția amestecului eutectic.

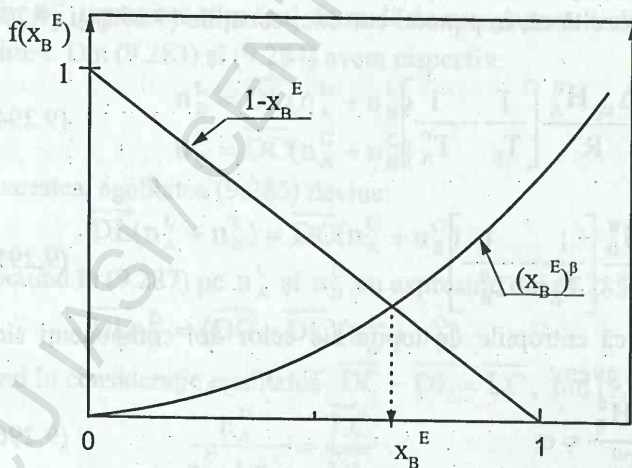


Fig. 9.47

9.8.2.2 Metode experimentale pentru obținerea curbelor de echilibru topitură-solid

Dacă se reprezintă grafic temperatura de răcire a unei topituri în funcție de timp, se obține curba de răcire. În cazul răcirii unei topituri a unui component pur sau a unui amestec eutectic, curbele de răcire prezintă inițial o dreaptă de pantă negativă. În momentul când temperatura a atins temperatura de topire, dreapta prezintă un palier. Lungimea palierului depinde de cantitatea de topitură. După solidificare, temperatura continuă să scadă liniar în timp (fig. 9.48, curba a). Curba de răcire a unui amestec binar oarecare la început prezintă o parte liniară. Când apar primele cristale, curba își modifică panta, după care se obține iarăși un palier când atinge compoziția eutecticului (fig. 9.48, curba b).

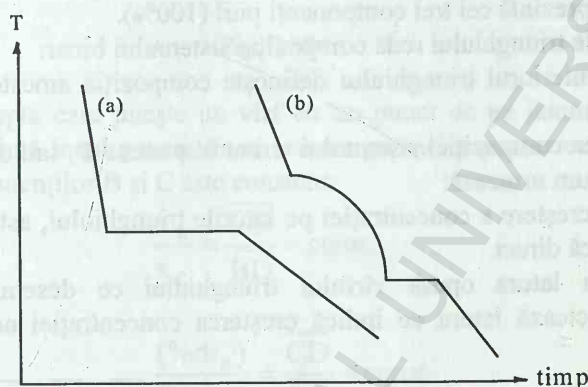


Fig 9.48

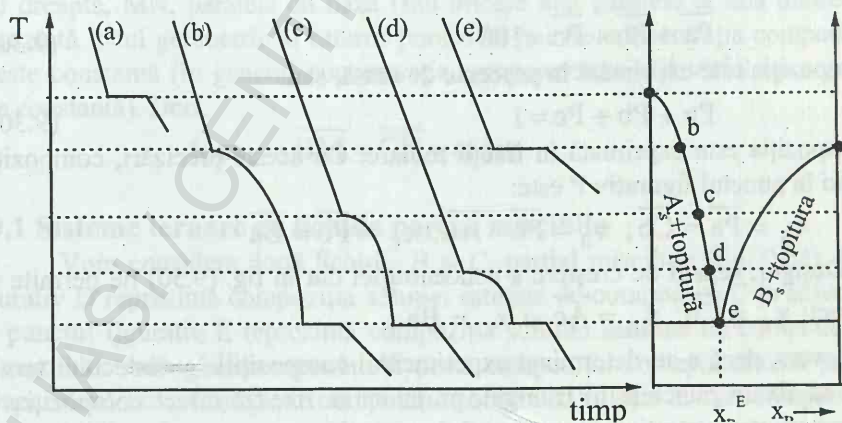


Fig. 9.49

Dacă se trasează curbele de răcire $T=f(t)$ pentru cei doi componenți puri (a) și (e) și pentru topituri de compoziții diferite (b), (c) și (d) (fig. 9.49) iar datele sînt transpuse într-o diagramă $T=f(x)$, se obțin curbele de echilibrul topitură-solid.

9.9 Echilibrul de faze în sisteme ternare

Pentru început se consideră că cele trei lichide sînt complet miscibile (formează o singură fază lichidă). În acest caz varianța sistemului este $l=c-f+2=3-1+2=4$. Deci, starea sistemului este complet definită dacă se cunosc temperatura, presiunea și două concentrații a doi componenți. Dacă două dintre lichide sînt nemiscibile sau parțial miscibile, iar al treilea se distribuie în cele două faze, atunci varianța sistemului scade la trei.

Compoziția unui sistem ternar se poate determina cu ajutorul triunghiului Gibbs- Roozeboom. Acesta este un triunghi echilateral cu latura de 100 unități dacă compoziția sistemului este exprimată în procente de masă, sau cu latura egală cu unitatea dacă compoziția este exprimată în fracții molare sau masice.

- Vîrfurile triunghiului reprezintă cei trei componenți puri (100%).
- Orice punct de pe laturile triunghiului redă compoziția sistemului binar.
- Oricare punct, P, din interiorul triunghiului definește compoziția amestecului ternar (fig. 9.50).

Pentru determinarea compoziției sistemului ternar în punctul P, sau oricare altul, se procedează după cum urmează:

a) Se fixează sensul de creștere a concentrației pe laturile triunghiului, astfel ca citirea compoziției să se facă direct.

b) Se duc paralele la latura opusă vîrfului triunghiului ce desemnează componentul, pînă intersectează latura ce indică creșterea concentrației acestui component (fig. 9.50).

Din geometria plană se cunoaște că suma segmentelor $\overline{Pa}$, $\overline{Pb}$, $\overline{Pc}$, ce pornesc din același punct, P, este egală chiar cu latura triunghiului echilateral.

Deci,

$$\overline{Pa} + \overline{Pb} + \overline{Pc} = 100 \quad (9.302)$$

dacă compoziția este exprimată în procente de masă, sau

$$\overline{Pa} + \overline{Pb} + \overline{Pc} = 1 \quad (9.303)$$

dacă compoziția este exprimată în fracții molare. Cu aceste precizări, compoziția sistemului în punctul figurativ P este:

$$x_A = \overline{Pa} = \overline{Cb}; \quad x_B = \overline{Pb} = \overline{Ac}; \quad x_C = \overline{Pc} = \overline{Ba}$$

Desigur, sensul de creștere a concentrației dat în fig. (9.50) ne permite să citim direct: $x_A = \overline{Cb}$, $x_B = \overline{Ac}$ și $x_C = \overline{Ba}$.

Invers, dacă s-au determinat experimental compozițiile amestecului ternar și dorim să fixăm punctele în triunghi, pe laturi se fixează direct compoziția în sensul creșterii concentrației componentului respectiv.

Din acest mod de reprezentare a compoziției sistemului ternar rezultă cîteva proprietăți (fig. 9.51).

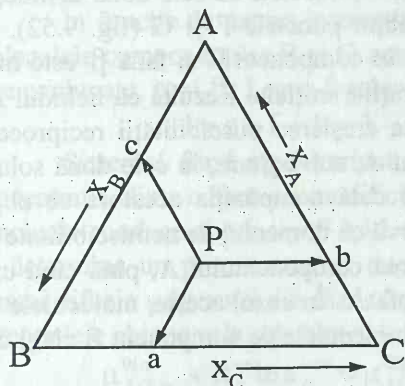


Fig. 9.50

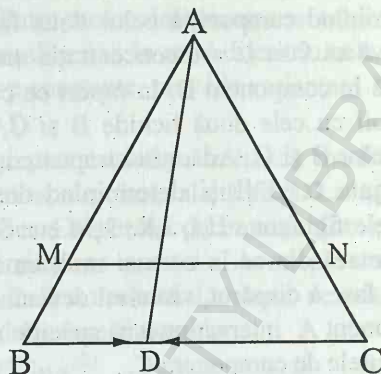


Fig. 9.51

-Dreapta care unește un vîrf cu un punct de pe latura opusă, de exemplu AD, reprezintă locul geometric al tuturor punctelor pentru care raportul concentrațiilor componentilor B și C este constant:

$$\frac{x_B}{x_C} = \frac{\overline{CD}}{\overline{BD}} = \text{const.} \quad (9.304)$$

sau

$$\frac{(\%m_B)}{(\%m_C)} = \frac{\overline{CD}}{\overline{BD}} = \text{const.} \quad (9.305)$$

Desigur, aceasta este adevărat și pentru drepte ce pornesc din B sau C.

-O dreaptă, MN, paralelă cu baza (sau oricare altă paralelă la una dintre laturi) reprezintă locul geometric al tuturor punctelor în care concentrația componentului A este constantă (în general concentrația componentului din vîrf opus paralelei este constantă). Deci,

$$\%m_A = \overline{BM} = \overline{CN} = \text{const.} \quad (9.306)$$

9.9.1 Sisteme ternare cu lichide parțial miscibile

Vom considera două lichide, B și C, parțial miscibile (fig. 9.52). Punctul figurativ D reprezintă compoziția soluției saturate de component C în solventul B, iar punctul figurativ E reprezintă compoziția soluției saturate de component B în solventul C. Adăugînd component C peste compoziția corespunzătoare punctului D, apar două faze, α și β , de compoziție constantă. Soluția în care componentul B joacă rolul de solvent este faza α , iar soluția în care componentul C este solventul formează faza β .

Invers, dacă se adaugă B în C peste compoziția corespunzătoare punctului E, apar aceleași faze α și β , de aceeași compoziție în cei doi componenți.

Adăugînd cel de-al treilea component, A, miscibil cu cele două lichide, și determinînd compoziția celor două faze se obțin punctele F și G (fig. 9.52). Se observă că faza α are concentrația mai mare în component C și faza β este mai bogată în component B, în raport cu concentrațiile inițiale. Rezultă că lichidul A, miscibil cu cele două lichide B și C, duce la creșterea miscibilității reciproce a lichidelor B și C. Adăugînd treptat component A, sub agitare, în cele două soluții conjugate α și β și determinînd de fiecare dată compoziția acestora se obțin punctele figurative H,I; J,K; L,M etc. Se observă că domeniul de nemiscibilitate se micșorează din ce în ce mai mult cu adăugarea componentului A, pînă cînd una dintre faze a dispărut, sistemul devenind monofazic. În cazul acesta, moleculele de component A interacționează specific atît cu moleculele de component B cît și cu moleculele de component C.

- Punctul care corespunde la cantitatea maximă de component A adăugat, ce duce la apariția unei soluții omogene formată din cei trei componenți lichizi (A, B, C), se numește punct *critic de solubilitate*. În figura 9.52, punctul N este punctul critic de solubilitate.

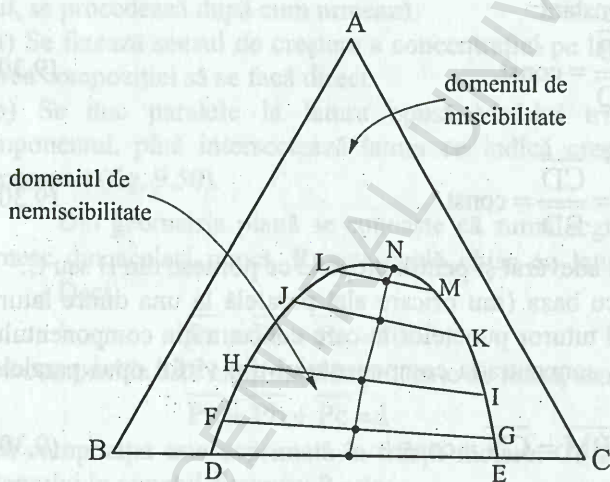


Fig. 9.52

- Curba DFHJLNMKIGE, obținută prin unirea punctelor figurative ce exprimă compoziția fazelor conjugate în echilibru, se numește curba solubilității reciproce.
- Linia care unește două puncte ce exprimă compoziția fazelor conjugate se numește linie de legătură sau conodă (de exemplu FG, HI etc.).

Pentru a găsi punctul critic de solubilitate, N, se aplică aceeași metodă ca și în cazul găsirii temperaturii critice de solubilitate reciprocă a două lichide. Se unesc punctele ce redau mijlocul conodelor și se extrapolează pînă intersectează curba solubilității reciproce.

9.9.2 Legea de distribuție a lui Nernst

În funcție de natura interacțiunilor dintre moleculele componentului A cu moleculele componentelor B și C, acesta se va distribui în mod diferit în cele două faze conjugate, α și β . Legea fazelor, la T și p constante, prevede varianța:

$$l = c - f + 0 = 3 - 2 + 0 = 1$$

Sistemul fiind monovariant, la T și p constante, rezultă că modificând concentrația dintr-o fază se modifică concentrația și în cealaltă fază. La aceeași concluzie conduce și principiul lui Le Chatelier. Creșterea concentrației într-o fază va determina un proces care să ducă la diminuarea acesteia. Acest proces este tocmai difuzia substanței din faza respectivă în faza cealaltă. La starea de echilibru potențialele chimice ale substanței A în cele două faze sînt egale:

$$\mu_{A(T,p)}^{\theta(\alpha)} + RT \ln a_A^{(\alpha)} = \mu_{A(T,p)}^{\theta(\beta)} + RT \ln a_A^{(\beta)} \quad (9.307)$$

sau

$$\ln \frac{a_A^{(\beta)}}{a_A^{(\alpha)}} = \frac{\mu_{A(T,p)}^{\theta(\alpha)} - \mu_{A(T,p)}^{\theta(\beta)}}{RT} = \text{const.} \quad (9.308)$$

și încă

$$\frac{a_A^{(\beta)}}{a_A^{(\alpha)}} = \frac{x_A^{(\beta)} \gamma_A^{(\beta)}}{x_A^{(\alpha)} \gamma_A^{(\alpha)}} = K_{a(T,p)} \quad (9.309)$$

La echilibru, raportul activităților substanței A în cele două faze conjugate, α și β , este constant.

Egalitatea (9.309) exprimă legea de distribuție a lui Nernst, iar K_a reprezintă constanta termodinamică de distribuție.

Dacă cele două soluții conjugate, (A + C) în solventul B (faza α) și (A + B) în solventul C (faza β), au o comportare ideală, la starea de echilibru avem:

$$\mu_{A(T,p)}^{\theta(\alpha)} + RT \ln x_A^{(\alpha)} = \mu_{A(T,p)}^{\theta(\beta)} + RT \ln x_A^{(\beta)} \quad (9.310)$$

sau

$$\ln \frac{x_A^{(\beta)}}{x_A^{(\alpha)}} = \frac{\mu_{A(T,p)}^{\theta(\alpha)} - \mu_{A(T,p)}^{\theta(\beta)}}{RT} = \text{const.} \quad (9.311)$$

de unde

$$\frac{x_A^{(\beta)}}{x_A^{(\alpha)}} = K_{x(T,p)} \quad (9.312)$$

Deci, într-un sistem ideal cu două faze conjugate în echilibru, raportul fracțiilor molare ale aceluiași component în cele două faze în echilibru depinde numai de T și p și este independent de compoziția sistemului. Și ecuația (9.312) reprezintă tot legea de distribuție a lui Nernst.

În cazul soluțiilor foarte diluate cu o comportare ideală, ecuația (9.312) experimental se verifică destul de bine. Însă, în cazul soluțiilor mai concentrate, deci care au o comportare reală, pentru verificarea ecuației (9.309) pe lângă

determinarea fracțiilor molare trebuie, neapărat, să se determine și coeficienții de activitate ai componentului A în cele două faze.

Dacă una dintre soluții are o comportare ideală, de exemplu faza β , iar soluția conjugată, cu care este în echilibru (faza α), are o comportare reală, atunci (9.309) devine:

$$\frac{x_A^{(\beta)}}{x_A^{(\alpha)} \gamma_A^{(\alpha)}} = K_{a(T,p)} \quad (9.313)$$

În acest caz, se poate calcula coeficientul de activitate, $\gamma_A^{(\alpha)}$, sau activitatea $a_A^{(\alpha)} = x_A^{(\alpha)} \gamma_A^{(\alpha)}$. În acest scop, se prepară mai multe soluții ternare de diferite concentrații în substanța A. După stabilirea echilibrului între cele două faze conjugate (α) și (β), se determină $x_A^{(\alpha)}$ și $x_A^{(\beta)}$ pentru toate soluțiile preparate. Se reprezintă grafic $x_A^{(\beta)} / x_A^{(\alpha)} = f(x_A^{(\alpha)})$. Dreapta obținută se extrapolează pînă intersectează ordonata, adică la diluție infinită, cînd $x_A^{(\alpha)} \rightarrow 0$ (fig. 9.53).

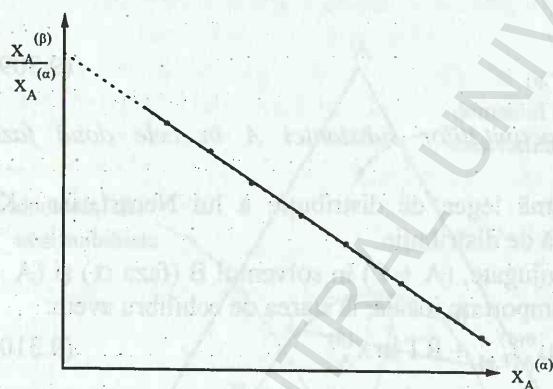


Fig. 9.53

În acest fel se obține constanta $K_{x(T,p)} = x_A^{(\beta)} / x_A^{(\alpha)}$, la diluție infinită.

Deoarece constanta de distribuție nu depinde de compoziție, avem:

$$K_{x(T,p)} = \frac{x_A^{(\beta)}}{x_A^{(\alpha)}} = K_{a(T,p)} = \frac{x_A^{(\beta)}}{x_A^{(\alpha)} \gamma_A^{(\alpha)}}$$

De aici se determină $\gamma_A^{(\alpha)}$ pentru orice concentrație în A. Pe această cale se pot determina activitățile la foarte mulți componenți (v. exemplul de la sfîrșitul acestui paragraf).

La diluții mari, fracțiile molare se pot înlocui cu concentrațiile molare, c , și deci

$$\frac{c_A^{(\beta)}}{c_A^{(\alpha)}} = K_{c(T,p)} \quad (9.314)$$

Să observăm că, pentru obținerea egalităților (9.309) și (9.312), s-a luat ca stare de referință starea de soluție infinit diluată, deci sistemul de referință nesimetric (convenția Henry). Din acest motiv, $\mu_A^{\theta(\alpha)} \neq \mu_A^{\theta(\beta)}$. Dacă se consideră sistemul de referință simetric, atunci avem că $\mu_A^{\theta(\alpha)} = \mu_A^{\theta(\beta)}$ și deci

$$\ln \frac{a_A^{(\beta)}}{a_A^{(\alpha)}} = 0 \quad (9.315)$$

sau

$$\frac{a_A^{(\beta)}}{a_A^{(\alpha)}} = \frac{x_A^{(\beta)} \gamma_A^{(\beta)}}{x_A^{(\alpha)} \gamma_A^{(\alpha)}} = 1 \quad (9.316)$$

Din (9.316) ar rezulta că, de îndată ce raportul activităților este egal cu unitatea, substanța A se distribuie uniform în cele două faze.

Să revenim la (9.309). Este evident că la concentrații mai mari în component A, raportul $x_A^{(\beta)} / x_A^{(\alpha)}$ nu mai rămâne constant. Dar, în acest caz, raportul $\gamma_A^{(\beta)} / \gamma_A^{(\alpha)}$ variază astfel încît raportul $a_A^{(\beta)} / a_A^{(\alpha)} = \text{const.}$

Aceste constatări teoretice sînt extrem de importante în practică.

Fenomenul de distribuție (repartiție) are numeroase aplicații în procesele de separare cum sînt: absorbția, extracția cu solvenți, separarea prin cromatografie în strat subțire, în fază lichidă și în fază gazoasă.

Extracția cu solvenți este mult utilizată pentru separarea multor compuși organici aflați într-un amestec (industria medicamentelor, industria petrolieră etc.).

Alegerea solvenților necesari pentru extracție se face astfel ca soluția pe care o formează solventul cu substanța ce trebuie extrasă să prezinte abateri negative de la idealitate, deci $\gamma_A^{(\beta)} < 1$ (substanța A se dizolva bine în faza β).

Conform cu (9.309), substanța A va trece cu precădere în solventul de extracție, pentru ca $K_{a(T,p)}$ să rămână constantă ($x_A^{(\beta)} > x_A^{(\alpha)}$). Cu alte cuvinte, solventul extractor se alege astfel încît constanta de echilibru $K_x > 1$.

9.9.3 Ecuația de optimizare a extracției

Deoarece numai printr-o singură extracție nu se realizează o epuizare totală, problema care se pune este următoarea: pentru a avea un randament mai bun în procesul de extracție este mai eficient să se lucreze cu un volum mare de solvent extractor, l , într-o singură extracție, sau cu volume mai mici, l_0 , folosite în n extracții, astfel ca $l = n l_0$? La această întrebare vom răspunde în cele ce urmează.

Fie V volumul de soluție (faza α) ce conține a grame din substanța A ce urmează a fi extrasă cu volumul l de solvent extractor, ce constituie faza β . Să presupunem că cei doi solvenți sînt complet nemiscibili și că extracția substanței A din faza α nu produce variații apreciabile de volum a acesteia. Considerăm cele două cazuri de mai sus:

1) o singură extracție cu volumul solventului extractor $l = nl_0$. Presupunem că după prima extracție în volumul V au rămas a_1 grame substanță A , iar diferența, $(a - a_1)$ grame, a trecut în solventul extractor de volum $l = nl_0$. La echilibru:

$$K_{(T,p)} = \frac{\left(\frac{a - a_1}{l}\right)^{(\beta)}}{\left(\frac{a_1}{V}\right)^{(\alpha)}}$$

de unde cantitatea rămasă în volumul V , după prima extracție, are expresia:

$$a_1 = a \left(\frac{V}{V + Kl} \right) = a \frac{1}{\left(\frac{V + Kl}{V} \right)} \quad (9.317)$$

2) Se realizează n extracții cu câte l_0 volume, astfel încît volumul total de solvent extractor să fie $l = nl_0$, ca și în cazul precedent.

Evident, după prima extracție în volumul V au rămas b_1 grame și nu a_1 , pentru că $l_0 = l/n$. În solventul extractor l_0 , ce constituie faza β , au trecut $a - b_1$ grame. La echilibru avem:

$$K_{(T,p)} = \frac{\left(\frac{a - b_1}{l_0}\right)^{(\beta)}}{\left(\frac{b_1}{V}\right)^{(\alpha)}}$$

de unde

$$b_1 = a \left(\frac{V}{V + Kl_0} \right)^1 \quad (9.318)$$

După a doua extracție, în volumul V au rămas b_2 și în solventul extractor, l_0 , au trecut $b_1 - b_2$. Deci,

$$K_{(T,p)} = \frac{\left(\frac{b_1 - b_2}{l_0}\right)^{(\beta)}}{\left(\frac{b_2}{V}\right)^{(\alpha)}}$$

De aici,

$$b_2 = b_1 \left(\frac{V}{V + Kl_0} \right) \quad (9.319)$$

Înlocuind (9.318) în expresia de mai sus, cantitatea de substanță rămasă în volumul V este:

$$b_2 = a \left(\frac{V}{V + Kl_0} \right)^2$$

După n extracții cantitatea rămasă în V este data de expresia:

$$b_n = a \left(\frac{V}{V + Kl_0} \right)^n \quad (9.320)$$

sau

$$b_n = a \frac{1}{\left(\frac{V + Kl_0}{V} \right)^n} \quad (9.321)$$

Aceasta este ecuația ce optimizează procesul de extracție.

Comparînd (9.317) cu (9.321) se observă că, chiar după un număr mic de extracții, cantitatea de substanță rămasă în cazul (2) este mai mică decît în cazul (a), deoarece $K > 1$.

La limită, pentru $n \rightarrow \infty$, deoarece $K > 1$, din (9.321) se obține:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} b_n = 0$$

Rezultă că este mult mai eficient să se efectueze un număr mare de extracții, cu volume mici de solvent extractor, luate de fiecare dată egale în cele n extracții, adică, $l_0^{(1)} = l_0^{(2)} = \dots = l_0^{(n)}$, decît să se efectueze o singură extracție cu întreg volumul extractor.

Aplicația 9.15

În doi litri de apă se găsesc dizolvate 2g I_2 . Un solvent adecvat pentru extracția I_2 din apă este CS_2 . Dacă constanta de distribuție a iodului între faza de CS_2 (β) și faza apoasă (α) este $K=588,24$, să se determine masa de I_2 ce rămîne în faza apoasă (α) în următoarele cazuri:

a) soluția apoasă de 2L se supune extracției cu volumul $l=0,05$ L CS_2 .

b) soluția apoasă de 2L se supune la cinci extracții cu cîte 0,01 L CS_2 fiecare.

Rezolvare

Se aplică (9.317) pentru a găsi cantitatea care a rămas în soluția apoasă:

$$a_1 = a \left(\frac{V}{V + Kl} \right) = 2 \frac{2}{2 + 588,24 \cdot 0,05} = 0,1273g$$

În faza de CS_2 au trecut $2 - 0,1273 = 1,8727g$ I_2 .

Pentru cazul (b) se aplică (9.320) sau (9.321):

$$b_5 = a \left(\frac{V}{V + Kl_0} \right)^5 = 2 \left(\frac{2}{2 + 588,24 \cdot 0,01} \right)^5 = 2,10 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Deci, este mai eficientă realizarea a cinci extracții cu câte 0,01L fiecare, decît o singură extracție cu 0,05L.

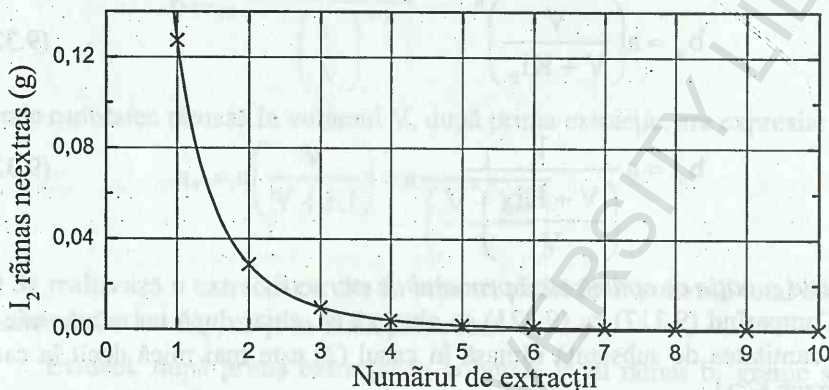


Fig. 9.54

În fig. 9. 54 se dă variația cantității de iod rămas neextras funcție de numărul de extracții. Se observă ca practic după 6 extracții se extrage aproape toată cantitatea de iod inițială.

Aplicația 9.16

Benzenul (β) și apa (α) sînt două lichide practic nemiscibile. Se dizolvă HgCl_2 în una dintre cele două faze în echilibru. Să se calculeze coeficientul de activitate al clorurii de mercur în faza apoasă, cunoscînd următoarele date experimentale:

$c_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)}$ (mol/L)	0,001845	0,00369	0,00728	0,0648	0,1578	0,2866
$c_{\text{HgCl}_2}^{(\beta)}$ (mol/L)	0,000155	0,00031	0,00062	0,00524	0,01222	0,0210
$K = \frac{c_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)}}{c_{\text{HgCl}_2}^{(\beta)}}$	11,90	11,90	11,90	12,35	12,90	13,61

Rezolvare

La concentrații mici, $K_c = 11,9 = \text{const.}$ Însă, indiferent de concentrația HgCl_2 , trebuie ca

$$K_a = \frac{a_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)}}{a_{\text{HgCl}_2}^{(\beta)}} = K_c.$$

Soluția de HgCl_2 în benzen poate fi considerată ca o soluție ideală, pentru că benzenul este nepolar. În acest caz, activitatea HgCl_2 în soluția apoasă, pentru o anumită concentrație, de exemplu la 0,2866 mol/L, este:

$$a_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)} = 11,9 \cdot c_{\text{HgCl}_2}^{(\beta)} = 11,9 \cdot 0,021 = 0,25$$

Coefficientul de activitate $\gamma_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)} = \frac{a_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)}}{c_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)}} = 0,25 / 0,2866 = 0,872$. Pe o cale similară

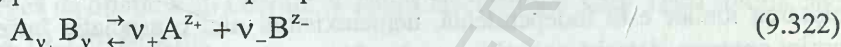
se calculează coeficientul $\gamma_{\text{HgCl}_2}^{(\alpha)}$ pentru alte concentrații ale soluției apoase.

9.10 Soluții de electroliți

9.10.1a Clasificarea electroliților

Electroliții sînt substanțe capabile de a pune în libertate ioni în prezența unui solvent adecvat sau în topitură.

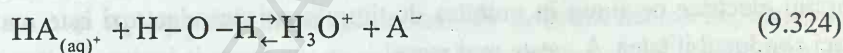
Sărurile și bazele tari (NaCl, CaCl₂, KOH, NaOH etc.) sînt formate din ioni chiar în stare pură, fiind cristalizate în rețele ionice. Aceste substanțe, numite și *ionofori*, pun în libertate ioni prin procesul fizic de disociere:



unde v_+ și v_- sînt numărul de ioni pozitivi, respectiv negativi, rezultați prin disocierea unei "molecule" de electrolit, iar z_+ și z_- sînt sarcinile ionilor în unități de sarcini (sau valența ionilor respectivi). Este evident că între v_+ , v_- , z_+ și z_- există condiția de neutralitate, adică

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0 \quad (9.323)$$

Acizii tari, slabi și bazele slabe (NH₃, aminele etc.) pun în libertate ioni prin reacția de ionizare:



Aceste substanțe se numesc *ionogeni*.

Procesul de disociere a ionoforilor se caracterizează prin constanta de disociere. În acord cu (9.322), aceasta are expresia:

$$K_d = \frac{[A^{z_+}]^{v_+} [B^{z_-}]^{v_-}}{[A_{v_+} B_{v_-}]} \quad (9.325)$$

Reacția de ionizare de tipul (9.324) este caracterizată prin constanta de ionizare:

$$K_i = \frac{[H_3O^+] [A^-]}{[HA]} \quad (9.326)$$

O altă mărime ce caracterizează electroliții este gradul de disociere sau ionizare, $\alpha_{d(i)}$, dat de relația:

$$\alpha_{d(i)} = \frac{\text{nr. molecule disociate (ionizate)}}{\text{nr. total de molecule}} \quad (9.327)$$

Evident, $0 \leq \alpha \leq 1$. Dacă $\alpha_{d(i)} = 0,5 \div 1 \Rightarrow$ electoliți tari, dacă $\alpha_{d(i)} = 0,1 \div 0,5 \Rightarrow$ electoliți de tărie mijlocie, iar dacă $\alpha_{d(i)} < 0,1 \Rightarrow$ electoliți slabi.

Desigur, cu cât gradul de disociere sau de ionizare este mai mare, cu atât conductibilitatea electrică a soluțiilor de electoliți este mai mare. Pentru caracterizarea corectă a conductibilității soluțiilor de electoliți, s-a introdus noțiunea de *conductibilitate echivalentă*, notată cu Λ .

Aceasta se definește ca fiind conductibilitatea unei soluții obținute prin dizolvarea unui echivalent-gram electrolit în $V \text{ cm}^3$ soluție.

Cu cât diluția este mai mare, cu atât gradul de disociere este mai mare și deci cu atât conductibilitatea echivalentă este mai mare, atingând valoarea maximă la diluție infinită. Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită, Λ_{∞} , corespunde la acea diluție la care întreaga cantitate de electrolit a disociat ($\alpha = 1$) și, în plus, mișcarea ionilor este independentă, nemaexistând nici o asociație între ionii de sarcini contrare, datorită atracțiilor coulombiene.

Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită, Λ_{∞} , ar trebui să fie aceeași pentru orice soluție de electrolit, deoarece unitatea de volum conține același număr de sarcini. Totuși, experimental se constată că fiecare electrolit are o valoare bine definită pentru Λ_{∞} . Conductibilitatea Λ_{∞} diferă de la electrolit la electrolit, datorită faptului că fiecare ion hidratat are mobilitatea (viteza de migrare) proprie în câmpul electric, mobilitate ce depinde de raza ionului hidratat, care la rândul ei depinde de sarcina ionului. Cu cât mobilitatea este mai mare, cu atât numărul de sarcini electrice ce ajung în unitatea de timp la cei doi electrozi este mai mare și deci conductibilitatea Λ_{∞} este mai mare.

Între gradul de disociere sau ionizare și conductibilitate echivalentă există relația:

$$\alpha_{d(i)} = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} \quad (9.328)$$

unde Λ reprezintă conductibilitate echivalentă a soluției în care electrolitul are gradul de disociere egal chiar cu $\alpha_{d(i)} = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$, iar Λ_{∞} , așa cum am spus, reprezintă conductibilitatea echivalentă la diluție infinită, când gradul de disociere a electrolitului este $\alpha_{d(i)} = 1$.

9.10.1b Legea de diluție a lui Oswald

În continuare, se va stabili o relație între constanta de disociere, gradul de disociere și concentrația molară inițială a electrolitului. Dacă c_0 reprezintă concentrația inițială a electrolitului atunci αc_0 reprezintă numărul de moli ce s-au

disociat, iar $(c_0 - \alpha c_0)$ numărul de moli ce au rămas. Pentru simplitate vom considera un electrolit binar monovalent care disociază:



Introducând concentrațiile de echilibru în (9.325) avem:

$$K_d = \frac{c_0^2 \alpha^2}{c_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} \quad (9.330)$$

Egalitatea (9.330) exprimă legea de diluție a lui Oswald.

Dacă $c_0 \rightarrow 0$, atunci $\alpha \rightarrow 1$ și disociația este completă. Înlocuind (9.328) în (9.330) rezultă

$$K_d = \frac{\Lambda^2 c_0}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)} \quad (9.331)$$

Legea de diluție a lui Oswald se aplică electroliților slabi. Dacă soluția este concentrată, (9.330) se scrie:

$$K_d = \frac{\gamma_+ \gamma_-}{\gamma_{AB}} \frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} \quad (9.332)$$

9.10.2 Potențialul chimic mediu și coeficientul de activitate mediu

Soluția unui electrolit conține patru specii: electrolitul nedisociat, cationii, anionii și solventul. Deci, energia liberă Gibbs a soluției este dată de:

$$G = n_u \mu_u + n_+ \mu_+ + n_- \mu_- + n_s \mu_s \quad (9.333)$$

unde n_u , n_+ , n_- și n_s reprezintă numărul de moli de electrolit nedisociat, numărul de moli de cationi, anioni și respectiv de solvent. Este evident că, în cazul soluțiilor de electroliți, ca stare de referință se ia starea de soluție infinit diluată (convenția nesimetrică). În acest caz, pentru electrolitul nedisociat, pentru cationi și anioni avem:

$$\mu_u = \mu_{u(T,p)}^\theta + RT \ln x_u \gamma_u^* \quad (9.334)$$

$$\mu_+ = \mu_{+(T,p)}^\theta + RT \ln x_+ \gamma_+^* \quad (9.335)$$

$$\mu_- = \mu_{-(T,p)}^\theta + RT \ln x_- \gamma_-^* \quad (9.336)$$

Dificultatea mare este că nu se pot determina independent potențialele chimice μ_+ și μ_- , deoarece nu este posibil să se varieze numărul de moli de cationi menținând constant numărul de moli de anioni, întrucât mereu există relația:

$$z_+ n_+ + z_- n_- = 0 \quad (9.337)$$

Din acest motiv vom simplifica (9.333) considerînd doar numărul de moli de electrolit nedisociat, n_u , numărul de moli de electrolit disociat, $n_{AB,d}$ și numărul de moli de solvent, n_s . Deci,

$$G = n_u \mu_u + n_{AB,d} \mu_{AB,d} + n_s \mu_s \quad (9.338)$$

unde $\mu_{AB,d}$ reprezintă potențialul chimic al electrolitului disociat, μ_u este potențialul mediu al electrolitului nedisociat, iar μ_s este potențialul chimic al solventului și toate pot fi determinate experimental. Comparînd (9.333) cu (9.338) rezultă:

$$n_{AB,d} \mu_{AB,d} = n_+ \mu_+ + n_- \mu_- \quad (9.339)$$

sau, pentru un mol de electrolit ce disociază, conform cu (9.322), avem:

$$\mu_{AB,d} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (9.340)$$

Pentru un acid slab, ca acidul cianhidric, (9.340) se scrie:

$$\mu_{HCN,d} = 1 \cdot \mu_+ + 1 \cdot \mu_- = 1 \cdot \mu_{H^+} + 1 \cdot \mu_{CN^-} \quad (9.341)$$

Întrucît, potențialele chimice ale ionilor nu pot fi determinate separat, s-a definit potențialul chimic mediu care, pentru cei doi ioni de H^+ și CN^- , este dat de relația:

$$\mu_{\pm} = \frac{1 \cdot \mu_{H^+} + 1 \cdot \mu_{CN^-}}{2} \quad (9.342)$$

Cu (9.342), ecuația (9.341) ia forma:

$$\mu_{HCN,d} = 2 \cdot \mu_{\pm} \quad (9.343)$$

În general, pentru un electrolit ce disociază conform cu (9.322), potențialul chimic mediu este dat de relația:

$$\mu_{\pm} = \frac{v_+ \mu_+ + v_- \mu_-}{v_+ + v_-} \quad (9.344)$$

Luînd în considerație expresiile potențialului chimic date de (9.335) și (9.336), ecuația (9.340) devine:

$$\mu_{AB,d} = v_+ (\mu_+^0 + RT \ln x_+ \gamma_+^*) + v_- (\mu_-^0 + RT \ln x_- \gamma_-^*)$$

sau

$$\mu_{AB,d} = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 + RT \ln(x_+^{v_+} x_-^{v_-}) + RT \ln \gamma_+^{*v_+} \gamma_-^{*v_-} \quad (9.345)$$

Abaterea de la idealitate este exprimată de ultimul termen. Nu există nici o metodă experimentală pentru a separa produsul $\gamma_+^{*v_+} \gamma_-^{*v_-}$ în contribuțiile fiecăruia dintre ioni. Din acest motiv, s-a introdus noțiunea de coeficient de activitate mediu, care are expresia:

$$\gamma_{\pm}^* = (\gamma_+^{*v_+} \gamma_-^{*v_-})^{1/v} \quad (9.346)$$

Corespunzător, s-a introdus activitatea ionică medie:

$$a_{\pm}^* = (x_+^{v_+} x_-^{v_-})^{1/v} (\gamma_+^{*v_+} \gamma_-^{*v_-})^{1/v} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} \quad (9.347)$$

În (9.346) și (9.347), $v = v_+ + v_-$.

Expresia potențialului chimic mediu, exprimată în funcție de activitatea ionică medie, este:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln a_{\pm}^* \quad (9.348)$$

Problema care se pune în continuare este determinarea experimentală și evaluarea teoretică a coeficientului de activitate mediu, $\gamma_{\pm}^*$.

9.10.3 Coeficientul osmotic la electroliți

Abaterea soluțiilor de neelectroliți sau de electroliți de la idealitate se poate exprima și prin coeficientul osmotic ϕ . Deci, potențialul chimic al solventului, scris în funcție de coeficientul de activitate (v.8.103),

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^{\circ} + RT \ln x_1 \gamma_1$$

poate fi redat și în funcție de coeficientul osmotic, ϕ , în acord cu ecuația,

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^{\circ} + \phi RT \ln x_1 \quad (9.349)$$

Din (8.103) și (9.349) rezultă:

$$\phi \ln x_1 = \ln x_1 \gamma_1 = \ln a_1 \quad (9.350)$$

În cazul soluțiilor de electroliți, numărul speciilor este mai mare decât numărul moleculelor inițiale de electrolit datorită disocierii. În plus, fiecare specie contribuie la mărimile coligative ca de exemplu: presiunea osmotică, denivelarea ebullioscopică, denivelarea crioscopică etc. Rezultă că fracția molară x_1 a dizolvantului poate fi calculată numai dacă se cunoaște gradul de disociere, α .

Dacă soluția conține n_1 moli solvent și n_2 moli solvit, iar α este gradul de disociere, atunci avem: αn_2 = numărul de moli de electrolit disociat, $n_2 - n_2 \alpha = n_u$, numărul de moli de electrolit nedisociat. Cum fiecare moleculă de electrolit disociază în v_+ ioni pozitivi și v_- ioni negativi, rezultă că:

$$n_+ = v_+ \alpha n_2 \text{ (ioni pozitivi)}$$

și

$$n_- = v_- \alpha n_2 \text{ (ioni negativi)}$$

Rezultă că fracția molară reală, x_1 , a solventului este:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_u + n_+ + n_-} = \frac{n_1}{n_1 + n_2(1 - \alpha + v_+ \alpha + v_- \alpha)}$$

sau

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2(1 - \alpha + v\alpha)} \quad (9.351)$$

unde, așa cum s-a spus, $v = v_+ + v_-$ reprezintă numărul de ioni puși în libertate de fiecare moleculă de electrolit.

Deci, pentru a calcula coeficientul osmotic ϕ din măsurători experimentale, trebuie să se cunoască α . Dacă nu se cunoaște α , atunci se

calculează doar un coeficient osmotic aparent, ϕ_a , considerînd $\alpha = 0$, sau se calculează coeficientul osmotic corespunzător unei disociații totale, ϕ_d ($\alpha = 1$).

Pentru cazul $\alpha = 0$ avem:

$$\phi \ln x_1 = \phi_a \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \phi_a \ln x_{1,a} \quad (9.352)$$

unde $x_{1,a}$ este fracția molară aparentă. Coeficientul osmotic aparent, ϕ_a , este mai mic decît cel real, dar x_1 este mai mare.

Pentru $\alpha = 1$ rezultă:

$$\phi \ln x_1 = \phi_d \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2 v} = \phi_d \ln x_{1,d} \quad (9.353)$$

Aici, ϕ_d este maxim deoarece numărul ionilor este maxim, dar $x_{1,d}$ este mai mic decît în cazul $\alpha = 0$. Cu aceste observații avem:

$$\phi \ln x_1 = \phi_a \ln x_{1,a} = \phi_d \ln x_{1,d} \quad (9.354)$$

În cazul unei soluții diluate de electrolit, scăderea punctului de congelare va fi dată de o ecuație de forma:

$$\Delta T_c = \phi K_c (m_u + m_+ + m_-) = \phi K_c (m - \alpha m + v_+ \alpha m + v_- \alpha m) \quad (9.355)$$

sau

$$\Delta T_c = \phi K_c m (1 - \alpha + v \alpha) \quad (9.356)$$

unde m reprezintă molalitatea soluției de electrolit. Pentru soluții reale de neelectrolit, scăderea punctului de congelare este dată de ecuația:

$$\Delta T_c = \phi K_c m \quad (9.357)$$

De asemenea, pentru presiunea osmotică avem:

$$\pi = \phi RT (c_u + c_+ + c_-) = \phi RT c (1 - \alpha + v \alpha) \quad (9.358)$$

Pentru soluții reale de neelectroliti, presiunea osmotică este dată de:

$$\pi = \phi RT c \quad (9.359)$$

Pentru soluții de electroliti slabi, presiunea osmotică este dată de:

$$\pi = \phi_a RT c = \phi RT c (\alpha = 0) \quad (9.360)$$

iar pentru soluții de electroliti tari avem:

$$\pi = \phi_d RT (v_+ + v_-) c = \phi_d RT v c \quad (9.361)$$

În ecuațiile de mai sus, c reprezintă concentrația molară a electrolitului (solvit).

9.10.4 Metode de determinare a coeficientului de activitate ionic mediu

9.10.4.1 Metoda crioscopică

Pentru o soluție formată din doi componenți s-a găsit:

$$n_u = n_2 (1 - \alpha); n_+ = v_+ \alpha n_2 \text{ și } n_- = v_- \alpha n_2 \quad (9.362)$$

Din prima egalitate avem:

$$n_2 = n_+ + n_2 \alpha \quad (9.363)$$

În (9.363), $n_2 \alpha$ reprezintă numărul de moli care au disociat și deci

$$n_2 \alpha = v_+ \alpha n_2 + v_- \alpha n_2 = \alpha n_2 (v_+ + v_-) = n_+ + n_- \quad (9.364)$$

Din ultima egalitate a expresiei (9.364) rezultă:

$$n_2 \alpha = \frac{n_+ + n_-}{v_+ + v_-} = \frac{n_+ + n_-}{v} \quad (9.365)$$

Înlocuind (9.365) în (9.363) obținem:

$$n_2 = n_u + \frac{n_+ + n_-}{v} \quad (9.366)$$

Luînd în considerație ecuația Gibbs - Duhem (8.34),

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

și, de asemenea, ecuațiile (9.363) și (9.364) avem:

$$n_1 d\mu_1 + n_u d\mu_u + n_+ d\mu_+ + n_- d\mu_- = 0 \quad (9.367)$$

Pe de altă parte, din (9.362) se obține:

$$\alpha n_2 = \frac{n_+}{v_+}; \quad \alpha n_2 = \frac{n_-}{v_-} \quad (9.368)$$

Combinînd (9.368) cu (9.365) rezultă:

$$\frac{n_+}{v_+} = \frac{n_-}{v_-} = \frac{n_+ + n_-}{v} \quad (9.369)$$

și deci

$$n_+ = v_+ \frac{n_+ + n_-}{v} \quad \text{și} \quad n_- = v_- \frac{n_+ + n_-}{v} \quad (9.370)$$

Înlocuind (9.370) în (9.367) avem:

$$n_1 d\mu_1 + n_u d\mu_u + \frac{n_+ + n_-}{v} (v_+ d\mu_+ + v_- d\mu_-) = 0 \quad (9.371)$$

Cu ajutorul expresiei potențialului chimic mediu (9.344), egalitatea (9.371) devine:

$$n_1 d\mu_1 + n_u d\mu_u + (n_+ + n_-) d\mu_{\pm} = 0 \quad (9.372)$$

Cum, pentru un electrolit tare, $n_u = 0$, expresia (9.372) ia forma:

$$n_1 d\mu_1 + (n_+ + n_-) d\mu_{\pm} = 0 \quad (9.373)$$

Dacă $n_u = 0$, din (9.366) avem că,

$$n_+ + n_- = n_2 v \quad (9.374)$$

și (9.373) devine:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 v d\mu_{\pm} = 0 \quad (9.375)$$

În cazul unei soluții diluate de electrolit tare (1:1), molalitățile ionilor sînt egale cu ale soluției:

$$m = m_+ = m_- \quad (9.376)$$

și, în acord cu (9.348), putem scrie:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm(T,p)}^m + RT \ln \left(\frac{m}{m_0} \gamma_{\pm}^* \right) \quad (9.377)$$

unde $m_0 = (1 \text{ mol} / 1 \text{ kg})$.

Pentru solvent, potențialul chimic, exprimat în funcție de coeficientul osmotic, este:

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^0 + \phi RT \ln x_1 = \mu_{1(T,p)}^0 + \phi RT \ln(1 - x_2)$$

După dezvoltarea în serie a funcției $\ln(1 - x_2)$ (v. 9.229), avem:

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^0 - \phi RT x_2 \quad (9.378)$$

Pentru soluții diluate, în acord cu (9.233), avem aproximația

$$x_2 \cong m \frac{M_1}{1000}$$

În plus, pentru un electrolit binar (1:1), conform cu (9.376), putem scrie,

$$m_+ = m_- = m \Rightarrow m_+ + m_- = 2m$$

Cu aceste notații, expresia (9.378) devine:

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^0 - 2\phi RT \frac{M_1}{1000} m \quad (9.379)$$

Din (9.375) rezultă

$$d\mu_{\pm} = -\frac{n_1}{n_2 v} d\mu_1 \quad (9.380)$$

Luînd în considerație definiția molalității rezultă:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{1000}{M_1 m}$$

Înlocuind această expresie în (9.380), se obține:

$$d\mu_{\pm} = -\frac{1000}{v M_1 m} d\mu_1 \quad (9.381)$$

Din (9.377), prin diferențiere, rezultă:

$$d\mu_{\pm} = RT \left(d \ln \left(\frac{m}{m_0} \right) + d \ln \gamma_{\pm}^* \right) = RT \left(\frac{1}{m} dm + d \ln \gamma_{\pm}^* \right) \quad (9.382)$$

Iar din (9.379) avem:

$$d\mu_1 = -2RT \frac{M_1}{1000} d(\phi m) \quad (9.383)$$

Introducând (9.383) și (9.382) în (9.381) și ținând cont că $v=2$ (ne-am referit la un electrolit binar 1:1), rezultă:

$$m d \ln \gamma_{\pm}^* = d(\phi m - m) \quad (9.384)$$

sau

$$d \ln \gamma_{\pm}^* = \frac{-d[m(1-\phi)]}{m} \quad (9.385)$$

Deoarece s-a considerat ca stare de referință soluția de diluție infinită, rezultă că, $\gamma_{\pm}^* \rightarrow 1$ de îndată ce $m \rightarrow 0$. În acest caz, prin integrare, (9.385) conduce la:

$$\ln \gamma_{\pm}^* = - \int_0^m \frac{d[m(1-\phi)]}{m} \quad (9.386)$$

Din măsurători crioscopice se poate determina ϕ ca funcție de m și deci se poate calcula $\gamma_{\pm}^*$. În acest caz, ϕ este identic cu ϕ_d deoarece s-a considerat un electrolit foarte tare și în plus soluție diluată, când $\alpha = 1$.

Pentru electroliti slabi, calculele se fac similar, dar trebuie luat în considerație și gradul de disociere. În acest caz, în expresia potențialului chimic al solventului exprimat în funcție de coeficientul osmotic (9.349) trebuie să figureze ϕ_d în loc de ϕ . Deci,

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^0 + RT \phi_d \ln x_{1,d} \quad (9.387)$$

Făcând aceleași considerații ca și pentru obținerea ecuației (9.379) avem:

$$\mu_1 = \mu_{1(T,p)}^0 - RT v \phi_d \frac{M_1}{1000} m \quad (9.388)$$

De asemenea, potențialul mediu exprimat în funcție de molalitate este:

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^m + RT \ln \left(\frac{m_{\pm}}{m_0} \gamma_{\pm}^* \right) \quad (9.389)$$

unde $m_{\pm}$ este molalitatea medie și are expresia:

$$m_{\pm}^v = m_+^v m_-^v = v_+^v v_-^v \alpha^v m^v \quad (9.390)$$

Diferențiind (9.388) și (9.389) avem succesiv:

$$d\mu_1 = RT v \frac{M_1}{1000} d(\phi_d m) \quad (9.391)$$

respectiv

$$d\mu_{\pm} = RT d \left(\ln \frac{m_{\pm}}{m_0} \gamma_{\pm}^* \right) \quad (9.392)$$

Introducând (9.391) și (9.392) în (9.381) se obține:

$$d \ln \frac{m_{\pm}}{m_0} \gamma_{\pm}^* = \frac{d(\phi_d m)}{m} \quad (9.393)$$

Luînd în considerație (9.390), egalitatea (9.393) devine:

$$d \ln \gamma_{\pm}^* = -d \ln \alpha - \frac{d[m(1 - \phi_d)]}{m} \quad (9.394)$$

La diluție infinită $\gamma_{\pm}^* \rightarrow 1$; $\alpha \rightarrow 1$ și (9.394) prin integrare conduce la expresia:

$$\ln \gamma_{\pm}^* = \ln \frac{1}{\alpha} - \int_0^m \frac{d[m(1 - \phi_d)]}{m} \quad (9.395)$$

Și în acest caz trebuie să se cunoască ϕ_d și gradul de disociere, α , pentru a calcula $\gamma_{\pm}^*$ pentru diferite concentrații.

9.10.4.2 Calculul coeficientului de activitate mediu prin teoria Debye-Huckel

Luînd în considerație (9.346), ecuația potențialului chimic mediu al electrolitului disociat, (9.345), devine:

$$\mu_{AB,d} = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln(x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-}) + RT \ln \gamma_{\pm}^* \quad (9.396)$$

Evident,

$$\mu_{AB,d}^{id} = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 + RT \ln(x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-}) \quad (9.397)$$

Cu (9.397), ecuația (9.396) ia forma:

$$\mu_{AB,d} = \mu_{AB,d}^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}^* \quad (9.398)$$

Abaterea de la idealitate este dată de $RT \ln \gamma_{\pm}^*$. În cazul soluțiilor de neelectroliți, această abatere se datorează interacțiunilor intermoleculare solvent-solvit, solvit-solvit, de tip dipol-dipol sau interacțiuni prin forțe de dispersie London. La soluții de electroliți, pe lângă aceste interacțiuni există cu precădere interacțiile electrostatice, coulombiene, între ioni de sarcini contrare. La ionofori există numai astfel de interacțiuni. Aceste interacțiuni depind de concentrația ionilor, de sarcina acestora și de constanta dielectrică a solventului.

La soluții foarte diluate, cînd electrolitul este total disociat ($\alpha = 1$), fiecare ion este hidratat cu două sau mai multe sfere de hidratare (depinde de sarcina ionului și de raza acestuia) astfel că interacțiunile dintre ioni sînt practic inexistente. Din acest motiv, ultimul termen din (9.398) este zero și, deci, $\gamma_{\pm} = 1$.

În aceste condiții fiecare ion contribuie la conductibilitatea electrică a soluției și la celelalte mărimi coligative (scăderea punctului de congelare, presiunea osmotică, scăderea presiunii de vapori etc.).

Pe măsură ce concentrația electrolitului crește, ionii hidratîndu-se cu un număr mai mic de molecule, apar interacțiuni electrostatice între aceștia. Fiecare ion din soluție atrage prin forțe electrostatice ioni de semn contrar (contraioni). De

exemplu, cationul A^{z+} atrage anionul B^{z-} . Este posibil ca $z^+ = z^-$, ca în electroliții 1:1; 2:2; 3:3, dar există și electroliți la care $z^+ \neq z^-$, ca de exemplu CaCl_2 , CrCl_3 etc.

Dacă, de exemplu, $z^+ = nz^-$, evident cationul A^{z+} va atrage în jurul său cel puțin n anioni B^{z-} (fig. 9.54a).

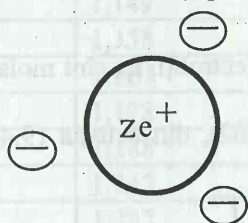


Fig. 9.55.a

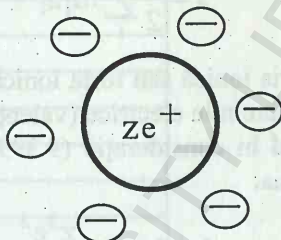


Fig. 9.55.b

Desigur că astfel de asociații cu ion central, neutre din punct de vedere electric, formează practic orice ioni de semne contrare. Deși timpul de viață este extrem de scurt, datorită numărului imens de mare de ioni (N_A), aceste asociații există mereu în soluție și nu aduc nici o contribuție la proprietățile macro ale soluției de electrolit. De exemplu, o asociație de forma dată în fig. 9.54a nu va contribui la conductibilitatea electrică. Din acest motiv $\Lambda_c < \Lambda_\infty$, deși electrolitul este total disociat. Și celelalte mărimi coligative vor avea valori mai mici decât cele corespunzătoare soluțiilor de diluție foarte mare. Dacă concentrația crește și mai mult, apar asociații tot temporare, în care ionul central este înconjurat de un număr mai mare de anioni (fig. 9.54.b). Acest tip de asociație încărcată electric contribuie la toate proprietățile coligative. Încă odată trebuie menționat că oricare dintre ionii unei soluții, pozitivi sau negativi, pot juca rolul unui ion central.

Energia de interacțiune electrostatică dintre ionul central și ionii ce-l înconjoară (norul ionic) este reflectată chiar în termenul $RT \ln \gamma_\pm^*$ din (9.398).

Energia de interacțiune electrostatică, W_e , este dată de produsul dintre potențialul creat de norul ionic în centrul său și sarcina ionului central z_e , adică:

$$W_e = \frac{-z^2 e^2}{D} \chi \frac{N_A}{2} \quad (9.399)$$

Deci,

$$W_e = RT \ln \gamma_\pm^* \quad (9.400)$$

În (9.399), e reprezintă sarcina elementară, N_A numărul lui Avogadro, D este constanta dielectrică a solventului. S-a împărțit prin 2 pentru că fiecare ion a fost luat în calcul de două ori: o dată ca ion central și o dată ca participant la norul altuia.

Debye și Huckel găsesc pentru χ expresia:

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 D k_B T}} \cdot \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (9.401)$$

În (9.401)

$$J = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (9.402)$$

reprezintă tăria ionică sau forța ionică a soluțiilor de electroliți, m_i sînt molalitățile ionilor iar z_i sarcinile electrice (valența acestora).

Luînd în considerație (9.399), (9.401) și (9.402), din ecuația (9.400) se obține expresia:

$$\ln \gamma_{\pm}^* = -\frac{z^2 e^2}{2 D k_B T} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 D k_B T}} \sqrt{\frac{J}{m_0}} \quad (9.403)$$

Notînd cu A toate constantele din (9.403), avem:

$$\ln \gamma_{\pm}^* = -A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{J}{m_0}} \quad (9.405)$$

Produsul $z_+ z_-$ se ia în valoare absolută.

Așa cum se observă din (9.403), valoarea lui A depinde numai de natura solventului prin D și de temperatură. Dacă solventul este apa și $T=25^\circ\text{C}$ atunci $A=1,178$ dacă avem $\ln \gamma_{\pm}^*$, sau $A=0,51$ dacă avem $\log_{10} \gamma_{\pm}^*$.

Ecuația (9.405) este valabilă numai la diluții mari, concentrații molale de $\approx 10^{-3}$ mol/kg solvent. Pentru soluții mai concentrate de pînă la 10^{-1} se folosesc alte ecuații semiempirice, ca de exemplu:

$$\ln \gamma_{\pm}^* = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{J/m_0}}{1 + B a \sqrt{J/m_0}} \quad (9.406)$$

sau

$$\ln \gamma_{\pm}^* = \frac{-A |z_+ z_-| \sqrt{J}}{1 + B a \sqrt{J}} + \delta J / m_0 \quad (9.407)$$

Valorile parametrilor A și B, din ecuațiile de mai sus, sînt date pentru diferite temperaturi în tabelul 9.9. De menționat că aceste valori sînt valabile dacă logaritmul coeficientului de activitate mediu $\gamma_{\pm}^*$ este în baza naturală. Dacă este în baza 10, valoarea trebuie împărțită la 2,303 ($\ln n = 2,303 \log_{10} n$).

Tabelul 9.9

$t/^{\circ}\text{C}$	$A(\text{mol/l})^{-1/2}$	$B \left[(\text{mol/l})^{1/2} \text{\AA} \right]^{-1}$
0	1,132	0,3248
5	1,140	0,3256
10	1,149	0,3264
15	1,158	0,3273
20	1,167	0,3282
25	1,178	0,3291
30	1,188	0,3301
40	1,212	0,3323
50	1,237	0,3346
60	1,265	0,3371
70	1,295	0,3397
100	1,401	0,3448

În (9.406) și (9.407), a este o constantă ce caracterizează raza medie a ionului hidratat. Cel mai des se ia $a \cong 4 \text{\AA}$. Totuși, în practică, de cele mai multe ori, se ia produsul $Ba \cong 1$, sau se tratează ca un parametru ajustabil. Similar, δ se ia ca un parametru ajustabil și are valoarea dată de produsul $0,1|z_+z_-| = \delta$.

Acuratețea ecuațiilor (9.406) și (9.407) este cea mai bună pentru electroliții uni-univalenți (1:1) și concentrații de maximum 10^{-1} molal și devin mai puțin satisfăcătoare pentru electroliți 1:2, 2:2 etc. Ecuațiile sînt valabile și pentru amestecuri de soluții de electroliți.

Mai jos vom da cîteva exerciții de calcul al tăriei ionice și al coeficientului de activitate $\gamma_{\pm}^*$.

Aplicația 9.17

Să se calculeze tăria ionică a unei soluții de 0,1molal KCl și 0,2molal K_2SO_4 .

Rezolvare

Se aplică ecuația (9.402)

$$J = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 2 \cdot 0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 0,7 \text{ mol/kg}$$

Să observăm că tăria ionică crește odată cu concentrația ionilor, dar și cu diversitatea ionilor.

Aplicația 9.18

Să se calculeze coeficientul de activitate mediu $\gamma_{\pm}^*$ la $T=298\text{K}$ în următoarele cazuri:

- electrolit 1:1, la concentrațiile molale: 10^{-3} ; 10^{-2} ; 10^{-1} ; 1.
- electrolit 2:1, la aceleași concentrații, folosind ecuațiile (9.405) și (9.406).

Rezolvare

Deoarece ambele ecuații conțin tăria ionică a soluțiilor, se vor calcula mai întâi acestea. Datele pentru electrolit 1:1 sînt trecute în tabelul 9.10. De asemenea, se vor calcula valorile membrului drept al ecuației (9.405), care se vor folosi în ecuația (9.405). Si aceste valori se găsesc tot în tabelul 9.10. S-a utilizat $B=0,3291$ și $a=4$. Separat s-au făcut calculele pentru electrolitul 2:1. Datele se găsesc în tabelul 9.10.

Tabelul 9.10

Electrolit	concentrații m(mol/kg)	$J = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$	$-A z^+ z^- \sqrt{J/m}$	$\gamma_{\pm}^*$ (ec. 9.405)	$\gamma_{\pm}^*$ (ec. 9.406)	$\gamma_{\pm}^*$ (exp.)
1:1	0,001	0,001	- 0,0372	0,9634	0,9645	0,9660
	0,01	0,01	- 0,1178	0,8889	0,9011	0,9020
	0,1	0,1	- 0,3725	0,6889	0,7687	0,770
	1,0	1,0	- 1,1780	0,3078	0,6012	0,607
2:1	0,001	0,003	- 0,1290	0,8789	0,8866	0,8880
	0,01	0,03	- 0,4080	0,6649	0,7173	0,732
	0,1	0,30	- 0,6452	0,5245	0,6873	0,524
	1,0	3,0	- 2,040	0,1300	0,5434	0,725

Să observăm că, într-adevăr, ecuația (9.405) a lui Debye-Huckel este valabilă la diluții foarte mari ($\approx 10^{-3} \text{ m}$), în timp ce datele obținute pentru $\gamma_{\pm}^*$ cu ecuația (9.406) sînt în bun acord cu datele experimentale și la concentrații mai mari. Datele experimentale pentru $\gamma_{\pm}^*$ sînt pentru KCl respectiv CaCl_2 și sînt luate din "Chimia generală", autor C.D.Nenițescu, pg.432, ediția 1972.

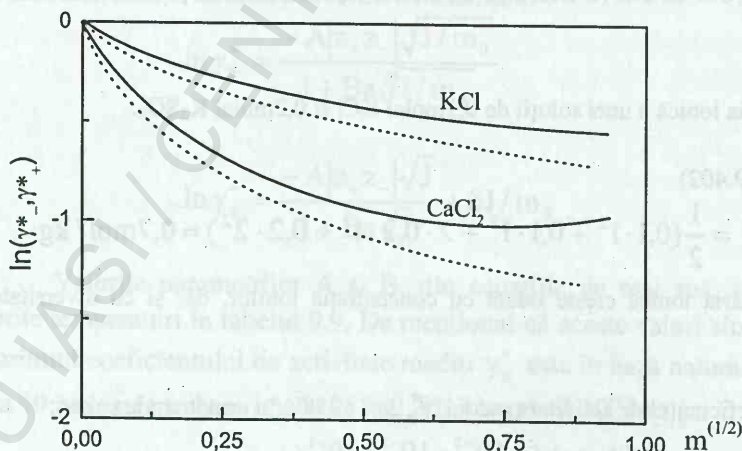


Fig. 9.56

Experimental, se constată că $\gamma_{\pm}^*$ pentru electroliți 2:1 sau 1:2 scade cu creșterea concentrației pînă la o anumită valoare, după care crește (v. tabelul și fig. 9.56).

Această creștere la valori mai mari ale concentrației se datorează formării asociațiilor de tip 9.54.b.

Liniile pline corespund datelor experimentale, în timp ce linia punctată a fost trasată cu datele calculate cu ecuația 9.406.

10

ECHILIBRUL CHIMIC

10.1 Echilibrul chimic în sisteme cu o singură reacție chimică

10.1.1 Generalități

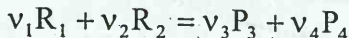
Starea de echilibru termodinamic total se realizează numai în sisteme izolate, sisteme ce sînt caracterizate de energie internă constantă, $U = \text{const.}$ și volum constant, $V = \text{const.}$ Aceste condiții implică absența schimbului de substanță cu mediul exterior și a oricărei forme de energie, chiar sub formă de lucru de volum, dat de elasticitatea pereților sistemului. Rezultă că pe frontiera sistemului nu acționează nici un gradient. Mai mult, sistemul fiind izolat, după atingerea echilibrului termodinamic nu mai există nici gradienti interni, ca de exemplu: de temperatură, de concentrație și desigur afinitatea chimică, $A = -(\partial G / \partial \xi) = 0$.

Absența gradientului de temperatură și de concentrație implică absența transportului de căldură, respectiv de substanță. Afinitatea chimică nulă, $A = 0$, implică absența reacțiilor chimice. Deoarece nu există nici un proces ireversibil producător de entropie, sistemul se află la starea de echilibru termodinamic, caracterizat de entropie maximă. La starea de echilibru termodinamic toate variabilele ce caracterizează starea sistemului au valori constante. Transformările directe și inverse sînt total reversibile. De fapt, acestea nu sînt decît niște fluctuații ce se realizează în mod natural, independent de voința observatorului. De exemplu, traversarea unui perete imaginar de către moleculele unui gaz ideal, aflat la starea de echilibru, de la stînga la dreapta și invers, de la dreapta la stînga, constituie două procese total reversibile.

În cele ce urmează, ne vom ocupa numai de evoluția sistemelor către starea de echilibru chimic unde afinitatea chimică este nulă, $A = 0$. Vom studia legea acțiunii maselor, profilul energiei Gibbs funcție de avansarea reacției către starea de echilibru, expresii ale constantei de echilibru, izoterma și izobara de reacție ale lui van't Hoff etc.

10.1.2 Legea acțiunii maselor. Constanta de echilibru

Vom considera reacția generală (2.67),



ce se desfășoară într-un sistem omogen lichid, închis. La T și p constante, variația energiei Gibbs datorată numai reacției chimice este dată de (8.21):

$$dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$$

Introducînd (2.70), $dn_i = \nu_i d\xi$ în ecuația de mai sus, se obține (8.22):

$$dG_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i d\xi$$

Expresia (8.22) redă variația elementară a energiei Gibbs când reacția a avansat cu $d\xi$. Dacă ne raportăm la $\xi = 1$, din (8.22) rezultă (8.23):

$$-A_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \bar{G}_i \quad [\text{J/mol}]$$

Semnificația fizică a acestor mărimi este identică cu cea a efectului termic diferențial (vezi 4.47).

Dacă soluția lichidă în care se desfășoară reacția (2.67) are o comportare reală, expresia potențialului chimic este dată de (8.94):

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,P)}^0 + RT \ln a_i = G_{mi(T,P)}^0 + RT \ln a_i$$

unde $\mu_i^0 = G_{mi}^0$ reprezintă energia Gibbs molară standard iar $RT \ln a_i$ exprimă potențialul de amestecare (vezi 8.140).

Introducând (8.94) în (8.23) avem:

$$-A_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = \sum \nu_i G_{mi}^0 + RT \sum \nu_i \ln a_i \quad (10.1)$$

Pentru reacția (2.67), expresia (10.1) ia forma:

$$\begin{aligned} -A_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = & \left[(\nu_3 G_{mP_3}^0 + \nu_4 G_{mP_4}^0) - (\nu_1 G_{mR_1}^0 + \nu_2 G_{mR_2}^0) \right] + \\ & + RT \left[(\nu_3 \ln a_{P_3} + \nu_4 \ln a_{P_4}) - (\nu_1 \ln a_{R_1} + \nu_2 \ln a_{R_2}) \right] \end{aligned} \quad (10.2)$$

Primul termen din (10.1), sau prima paranteză pătrată din (10.2), reprezintă variația energiei Gibbs standard pe care o notăm:

$$\Delta_r G_{T,P}^0 = \sum \nu_i G_{mi}^0 = \left[(\nu_3 G_{mP_3}^0 + \nu_4 G_{mP_4}^0) - (\nu_1 G_{mR_1}^0 + \nu_2 G_{mR_2}^0) \right] \quad (10.3)$$

Al doilea termen din (10.1) sau (10.2) se datorează energiei de amestecare a participanților la reacție (vezi 8.150) și, așa cum vom arăta, acest termen reprezintă derivata energiei Gibbs de amestecare în funcție de avansarea reacției (v. aplicația 10.1):

$$\left(\frac{\partial G^{amr}}{\partial \xi} \right) = RT \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sum n_i \ln a_i \right) \right] = \Delta_r G^{amr} \quad (10.3)'$$

Evident, $\Delta_r G^{amr}$ exprimă al doilea termen din (10.2).

Sistemul fiind închis, acesta evoluează pînă la starea de echilibru când afinitatea $A = 0$ sau energia Gibbs ce însoțește reacția a atins valoarea minimă,

constantă și deci $dG = 0$. De unde $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{eq} = \Delta_r G = -A = 0$ (vezi figurile 7.6,

10.1 și 10.2). În acest caz, din (10.2), aplicînd proprietățile logaritmulor, se obține:

$$\left[(v_3 G_{mP_3}^0 + v_4 G_{mP_4}^0) - (v_1 G_{mR_1}^0 + v_2 G_{mR_2}^0) \right] + RT \ln \frac{(a_{P_3})_{eq}^{v_3} \cdot (a_{P_4})_{eq}^{v_4}}{(a_{R_1})_{eq}^{v_1} \cdot (a_{R_2})_{eq}^{v_2}} = 0 \quad (10.4)$$

Cu (10.3) și (10.3)' din (10.4) rezultă:

$$-A_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G_{(T,P)}^0 + \Delta_r G_{T,P}^{amr} = 0 \quad (10.5)$$

În acord cu (10.5), la starea de echilibru cele două contribuții, $\Delta_r G^0$ și $\Delta_r G^{amr}$, la variația energiei Gibbs, $\Delta_r G$, sînt egale și de semn contrar. De observat că mărimea $\Delta_r G_{T,P}^0$ dată de (10.3) determină mărimea valorilor activităților (fracțiilor molare) ale produșilor și respectiv ale reactanților la starea de echilibru (v.10.4). Într-adevăr, cu cît diferența $\Delta_r G_{T,P}^0$ este mai negativă, cu atît activitățile produșilor sînt mai mari și, echivalent, ale reactanților sînt mai mici și, deci, al doilea termen din (10.4) sau (10.5) este pozitiv astfel încît la starea de echilibru:

$$\Delta_r G_{(-)}^0 + \Delta_r G_{(+)}^{amr} = 0$$

Dimpotrivă, dacă $\Delta_r G_{T,P}^0$ din (10.4) sau (10.5) este pozitiv, atunci termenul al doilea din (10.4) sau (10.5) este negativ. În consecință,

$$\Delta_r G_{(+)}^0 + \Delta_r G_{(-)}^{amr} = 0$$

În acest caz, activitățile produșilor sînt mai mici decît activitățile reactanților și avansarea ξ a reacției are valoare mică.

La starea de echilibru din (10.4), se obține

$$\Delta_r G_{T,P}^0 = -RT \ln \frac{(a_{P_3})_{eq}^{v_3} \cdot (a_{P_4})_{eq}^{v_4}}{(a_{R_1})_{eq}^{v_1} \cdot (a_{R_2})_{eq}^{v_2}} \quad (10.6)$$

La T și P constante, raportul activităților la echilibru este constant. Notăm

$$K_{a(T,P)} = \frac{(a_{P_3})_{eq}^{v_3} \cdot (a_{P_4})_{eq}^{v_4}}{(a_{R_1})_{eq}^{v_1} \cdot (a_{R_2})_{eq}^{v_2}} = \frac{(x_{P_3})_{eq}^{v_3} \cdot (x_{P_4})_{eq}^{v_4}}{(x_{R_1})_{eq}^{v_1} \cdot (x_{R_2})_{eq}^{v_2}} \cdot \frac{(\gamma_{P_3})_{eq}^{v_3} \cdot (\gamma_{P_4})_{eq}^{v_4}}{(\gamma_{R_1})_{eq}^{v_1} \cdot (\gamma_{R_2})_{eq}^{v_2}} \quad (10.7)$$

Introducînd (10.7) în (10.6) avem:

$$\Delta_r G_{T,P}^0 = -RT \ln K_a \quad (10.8)$$

În (10.7) sau (10.8), $K_{a(T,P)}$ reprezintă *constantă termodinamică de echilibru* și, evident, este adimensională (vezi 10.7). Se numește constantă termodinamică deoarece expresia acesteia ia în considerație atît compoziția de echilibru cît și coeficienții de activitate ce redau interacțiunile dintre speciile

chimice, astfel încât se realizează mereu (10.4) sau (10.6). Expresia constantei de echilibru, dată de (10.7), exprimă *legea acțiunii maselor* care se enunță astfel:

La starea de echilibru chimic, raportul dintre produsul activităților produșilor de reacție și produsul activităților reactanților, fiecare la o putere egală cu coeficienții stoechiometrici respectivi, este constant (nu depinde de compoziție).

Deoarece energiile Gibbs molare, $G_{m_i}^0$, nu se cunosc, variația $\Delta_r G_{T,P}^0$ din (10.3), (10.4), (10.8) etc. se calculează așa cum s-a arătat, din energiile Gibbs de formare standard, în acord cu (7.53):

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f G_{i(298)}^0$$

Cunoscînd $\Delta_r G_{298}^0$ se poate calcula teoretic constanta de echilibru.

Să exprimăm constanta de echilibru în funcție de avansarea reacției, ξ .

Pentru $v_i = 1$ ($i = 1, 4$): $n_{0R_1} = n_{0R_2} = 1$ și luînd în considerație (2.71),

$n_i = n_{0i} + v_i \xi$, avem: $n_{R_1} = n_{R_2} = 1 - \xi$; $n_{P_3} = n_{P_4} = \xi$

$$\sum n_i = 1 - \xi + 1 - \xi + \xi + \xi = 2$$

$$x_{R_1} = x_{R_2} = (1 - \xi)/2 \text{ și } x_{P_3} = x_{P_4} = \xi/2 \quad (10.9)$$

Introducînd fracțiile molare în (10.8), pentru o soluție ideală, se obține:

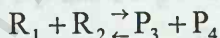
$$\Delta_r G_{T,P}^0 = -RT \ln \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} \right)^2 \quad (10.10)$$

10.1.3 Profilul energiei Gibbs funcție de avansarea reacției

Diferența dintre $\Delta_r G_{T,P} = (\partial G / \partial \xi)$ și $\Delta_r G = G_{eq} - G_{init}$

Tratarea teoretică realizată mai sus, în vederea obținerii expresiei constantei termodinamice de echilibru, nu permite să se pună în evidență calea urmată de variația energiei Gibbs, ce însoțește o reacție, de la starea inițială (reactanți puri) pînă la starea de echilibru. *Această cale redă profilul energiei Gibbs* (J. Chem. Ed., 1990). Pentru a obține diagrama ce vizualizează profilul energiei Gibbs, vom studia variația energiei Gibbs în funcție de avansarea ξ a unei reacții, adică dependența, $G = f(\xi)$.

În scopul propus vom considera reacția (7.97):



Sistemul în ansamblu are o comportare ideală.

La starea inițială, $n_{0R_1} = v_1 = 1 \text{ mol}$ și $n_{0R_2} = v_2 = 1 \text{ mol}$. Înaintea amestecării reactanților, energia Gibbs are expresia (v. fig. 10.1),

$$G_1^0 = \sum_{i=1}^2 n_i \mu_i^0 = \sum n_i G_{m_i}^0 = 1 \cdot G_{mR_1}^0 + 1 \cdot G_{mR_2}^0 \quad (10.11)$$

După amestecare, dar la $t = 0$, în absența reacțiilor chimice, energia Gibbs a sistemului este:

$$G_1 = \sum_{i=1}^2 n_i \mu_i = \sum_{i=1}^2 n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^2 n_i (G_{m_i}^0 + RT \ln x_i) = \\ = \sum_{i=1}^2 n_i G_{m_i}^0 + RT \sum_{i=1}^2 n_i \ln x_i \quad (10.12)$$

În (10.12), în acord cu (8.125), expresia

$$G_1^{\text{amid}} = RT \sum_{i=1}^2 n_i \ln x_i = RT(1 \cdot \ln 0,5 + 1 \cdot \ln 0,5) \quad (10.13)$$

reprezintă energia Gibbs de amestecare a reactanților inițiali.

Cu (10.13), expresia (10.12) ia forma: (v. fig. 10.1)

$$G_1 = 1 \cdot G_{mR_1}^0 + 1 \cdot G_{mR_2}^0 + G_1^{\text{amid}} = G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0 + 2RT \ln 0,5 \quad (10.14)$$

După începerea reacției, cînd apar și produșii de reacție P_3 și P_4 , expresia energiei Gibbs ce descrie evoluția sistemului la orice moment dat, de la starea de energie G_1 către starea de echilibru, este:

$$G = \sum_{i=1}^4 n_i \mu_i = \sum_{i=1}^4 n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^4 n_i (G_{m_i}^0 + RT \ln x_i) = \\ = \sum_{i=1}^4 n_i G_{m_i}^0 + RT \sum_{i=1}^4 n_i \ln x_i \quad (10.15)$$

Pentru reacția (7.97), introducînd egalitățile (10.9):

$$n_{R_1} = n_{R_2} = 1 - \xi, \quad n_{P_3} = n_{P_4} = \xi$$

$$x_{R_1} = x_{R_2} = (1 - \xi)/2 \quad \text{și} \quad x_{P_3} = x_{P_4} = \xi/2$$

în ecuația (10.15) rezultă:

$$G_{(\xi)} = (1 - \xi) (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) + \xi (G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) + \\ + 2RT \left[(1 - \xi) \ln \left(\frac{1 - \xi}{2} \right) + \xi \ln \left(\frac{\xi}{2} \right) \right] \quad (10.16)$$

Aceasta este expresia ce redă dependența energiei Gibbs de avansarea ξ a reacției, $G = f(\xi)$.

Luînd în considerație că numărul inițial de moli al reactanților este egal cu coeficienții stoechiometrici, $n_{0i} = \nu_i$, rezultă că $0 < \xi < 1$ sau $\xi \in (0,1)$ deoarece funcția nu are valori reale pentru $\xi = 0$ și $\xi = 1$.

Reprezentarea $G = f(\xi)$, dată de (10.16), conduce la o curbă cuprinsă între I ce corespunde la $G_1 (\xi \rightarrow 0)$ și M ce corespunde la $G_2 (\xi \rightarrow 1)$ (v. fig. 10.1). Într-adevăr, limita funcției $G(\xi)$ pentru $\xi \rightarrow 0$ este:

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} G_{(\xi)} = G_1 = G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0 + 2RT \ln 0,5 \quad (10.14)$$

întrucît $\lim_{\xi \rightarrow 0} \xi \ln(\xi/2) = 0$.

Dacă $\xi \rightarrow 1$, cazul unei reacții total ireversibile, atunci:

$$\lim_{\xi \rightarrow 1} G_{(\xi)} = G_2 = G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0 + 2RT \ln 0,5 \quad (10.17)$$

deoarece $\lim_{\xi \rightarrow 1} (1 - \xi) \ln \left(\frac{1 - \xi}{2} \right) = \lim_{u \rightarrow 1} u \ln \frac{u}{2} = 0$

În figura 10.1, G_2 reprezintă energia Gibbs finală a sistemului format numai din produșii de reacție P_3 și P_4 în amestec. În cazul analizat, cînd $\xi \rightarrow 1$, G_2 corespunde chiar la minimul funcției, $G = f(\xi)$ ce definește starea de echilibru și deci $G_2 = G_{eq}$.

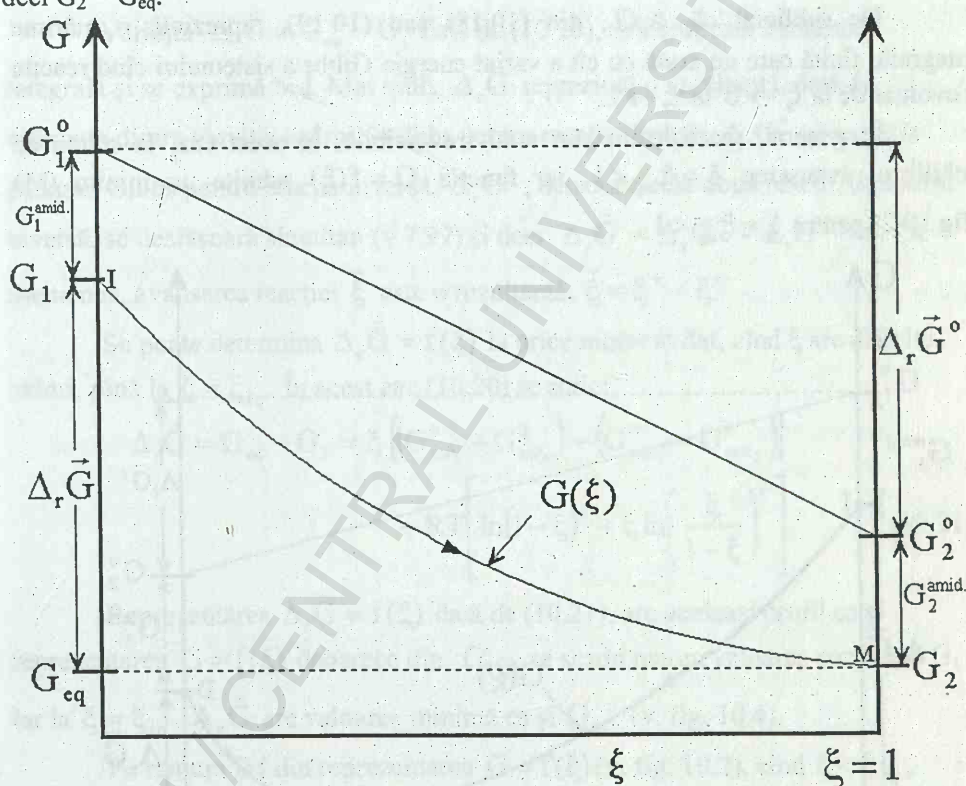


Fig. 10.1

Curba $G = f(\xi)$, cuprinsă între I de energie G_1 și M de energie $G_2 = G_{eq}$, reprezintă tocmai profilul energiei Gibbs ce caracterizează evoluția reacției de la starea inițială către starea de echilibru, stare caracterizată în acest caz numai de produșii finali ai reacției.

Variația totală a energiei Gibbs, ce însoțește reacția de la starea inițială de energie G_1 , la starea finală de echilibru de energie $G_2 = G_{eq}$, este:

$$\Delta_r G = G_{eq} - G_1 = G_2 - G_1 = G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0 + 2RT \ln 0,5 - G_{mR_1}^0 - G_{mR_2}^0 - 2RT \ln 0,5 \quad (10.18)$$

De unde,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 = (G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) - (G_{mR_1}^0 - G_{mR_2}^0) \quad (10.19)$$

Deoarece s-a considerat că sistemul este ideal și, în plus, $v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = 1$, se observă că $G_2^{amid} = G_1^{amid} = 2RT \ln 0,5$ și deci $\Delta_r G = \Delta_r G^0$ (v. fig. 10.1).

De subliniat că $\Delta_r G$, din (10.18) sau (10.19), reprezintă o mărime integrală, finită care ne arată cu cât a variat energia Gibbs a sistemului când reacția a evoluat de la $\xi \rightarrow 0$ la $\xi \rightarrow 1$.

În general, reacțiile nu sînt total ireversibile. În acest caz, la starea de echilibru, avansarea $\xi = \xi_{eq} < 1$, iar funcția $G = f(\xi)$ admite un minim (M) (fig.10.2) pentru $\xi = \xi_{eq} < 1$.

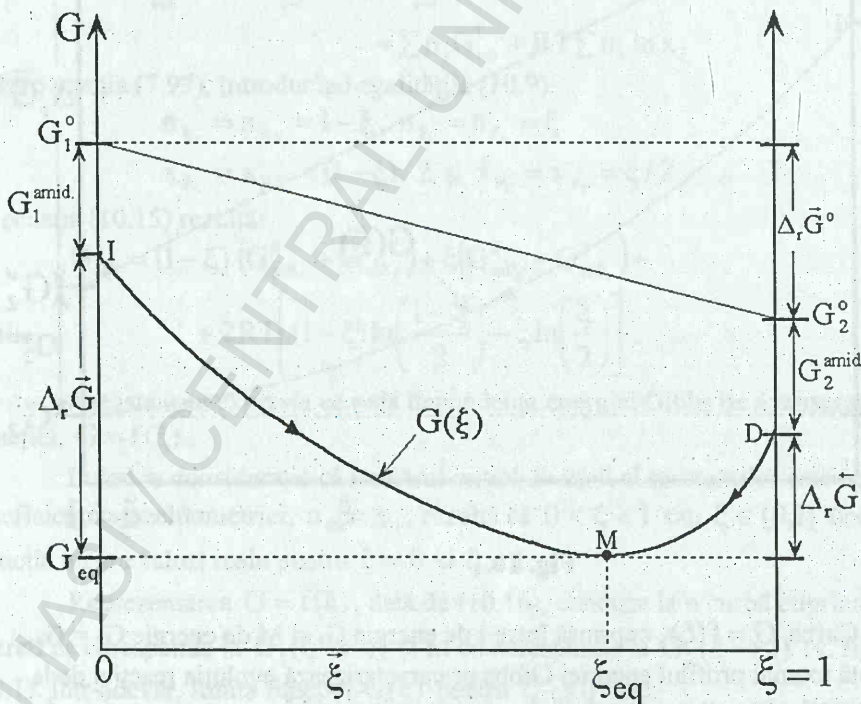


Fig. 10.2

În acord cu figura 10.2, curba $G = f(\xi)$, cuprinsă între I și M, reprezintă profilul energiei Gibbs ce însoțește evoluția reacției de la $\xi \rightarrow 0$ la

$\xi = \xi_{eq} < 1$ (reacția directă).

Variația totală a energiei Gibbs, ce caracterizează evoluția reacției de la $\xi \rightarrow 0$ (punctul I) la ξ_{eq} (punctul M), este dată de diferența:

$$\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_1 = \xi_{eq} \left[(G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) - (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) \right] + RT \left[\ln(1 - \xi_{eq})^2 + \xi_{eq} \ln \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} \right)^2 \right] \quad (10.20)$$

Variația $\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_1$ dată de (10.20), evident, este o mărime integrală și se exprimă în J. Mai mult, $\Delta_r \bar{G}$ reprezintă o rezultantă, dată de diferența dintre variația energiei Gibbs pentru reacția directă, $\Delta_r G^+$, și variația energiei Gibbs pentru reacția inversă, $\Delta_r G^-$, deoarece cele două reacții, directă și inversă, se desfășoară simultan (v. 7.97) și deci $\Delta_r \bar{G} = \Delta_r G^+ - \Delta_r G^- < 0$. De asemenea, avansarea reacției $\bar{\xi}$ este o rezultantă, $\bar{\xi} = \xi^+ - \xi^-$.

Se poate determina $\Delta_r \bar{G} = f(\xi)$ la orice moment dat, când ξ are diferite valori, pînă la $\xi = \xi_{eq}$. În acest caz (10.20) se scrie:

$$\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_1 = \xi \left[(G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) - (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) \right] + RT \left[\ln(1 - \xi)^2 + \xi \ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right)^2 \right] \quad (10.21)$$

Reprezentarea $\Delta_r \bar{G} = f(\xi)$ dată de (10.21), are aceleași profil ca și reprezentarea $G = f(\xi)$ deoarece din $G(\xi)$ se scade mereu valoarea constantă G_1 iar la $\xi = \xi_{eq}$, $\Delta_r \bar{G}$ are valoarea minimă ca și $G(\xi)$ (v. fig. 10.4).

Pe ramura IM din reprezentarea $G = f(\xi)$ (v. fig. 10.2), când $\xi < \xi_{eq}$, tangenta în orice punct de pe curbă are panta negativă (v. aplicația 10.1):

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r \bar{G}_{T,P} = -\bar{A}_{T,P} < 0 \quad (10.22)$$

Rezultă că predomină reacția directă din (7.97), deși se desfășoară și reacția inversă. Reacția ca un tot evoluează de la stînga la dreapta către starea de echilibru, cu scăderea energiei Gibbs, pînă la G_{eq} (v. figs. 10.2 și 10.4).

Pentru reacția reversibilă (7.97), experimental, se obține numai ramura IM, dacă se pleacă de la reactanții R_1 și R_2 deși, așa cum am spus, simultan cu reacția directă se desfășoară și reacția inversă dintre P_3 și P_4 când rezultă R_1 și R_2 .

Trebuie să observăm că concentrațiile cu care se calculează ξ (v.10.9) și respectiv $\Delta_r \bar{G} = f(\xi)$ sînt cele determinate experimental la orice moment dat t .

Aceste concentrații sînt niște concentrații rezultante, la care a contribuit atît reacția directă, care este dominantă, cît și reacția inversă.

La starea de echilibru, în punctul M, unde $\xi = \xi_{eq}$, funcția $G = f(\xi)$ dată de (10.16) a atins valoarea minimă, constantă, iar $dG_{eq} = 0$:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r \bar{G} = -\bar{A}_{T,P} = \frac{0}{d\xi} = 0 \quad (10.23)$$

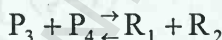
Pe ramura DM (v. fig. 10.2), tangenta la curbă are panta pozitivă:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r \bar{G}_{T,P} = -\bar{A}_{T,P} > 0 \quad (10.24)$$

În acest caz, ponderea reacției directe este mică. Domină reacția inversă dintre P_3 și P_4 , iar sistemul, ca un tot, evoluează de la dreapta la stînga ($S \leftarrow D$) pînă în punctul minim M. Luînd în considerație acest aspect (10.24) devine:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r \bar{G} = -\bar{A} < 0 \quad (10.25)$$

Ramura DM, din figura 10.2, niciodată nu poate fi obținută experimental dacă reacția se realizează între R_1 și R_2 . Plecînd de la R_1 și R_2 se va obține mereu ramura IM. Pentru a obține ramura DM trebuie să se realizeze reacția dintre P_3 și P_4 , adică



Expresia derivatei, $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = -A_{T,P}$ din (10.22 - 10.24), se obține prin derivarea funcției $G = f(\xi)$, dată de (10.16), în raport cu ξ . Deci,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r \bar{G}_{T,P} = -\bar{A}_{T,P} = & \left[(G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) - (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) \right] + \\ & + RT \ln \left(\frac{\xi}{1-\xi} \right)^2 \end{aligned} \quad (10.26)$$

Și această mărime reprezintă o resultantă dintre $(\partial G^+ / \partial \xi^+)$ și $(\partial G^- / \partial \xi^-)$ însă, așa cum s-a spus, este o mărime diferențială analogă efectului

termic diferențial și se exprimă în J/mol, spre deosebire de $\Delta_r G = G_{eq} - G_1$ ce este o mărime integrală și se exprimă în J.

De observat că (10.26) este identică cu (10.2). Așa cum am spus, termenul al doilea din (10.2) reprezintă derivata energiei Gibbs de amestecare în funcție de ξ . Într-adevăr, termenul al doilea din (10.26) s-a obținut prin derivarea termenului al doilea din (10.16) care redă energia de amestecare a participanților la reacție. La starea de echilibru, cînd $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = 0$, din (10.26) regăsim (10.8),

$$\Delta_r G_{T,p}^0 = -A_{T,p}^0 = -RT \ln \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} \right)^2$$

Reprezentarea $\Delta_r \bar{G}_{T,p} = (\partial G / \partial \xi) = -\bar{A} = f(\xi)$, dată de (10.26), este redată în figura (10.3).

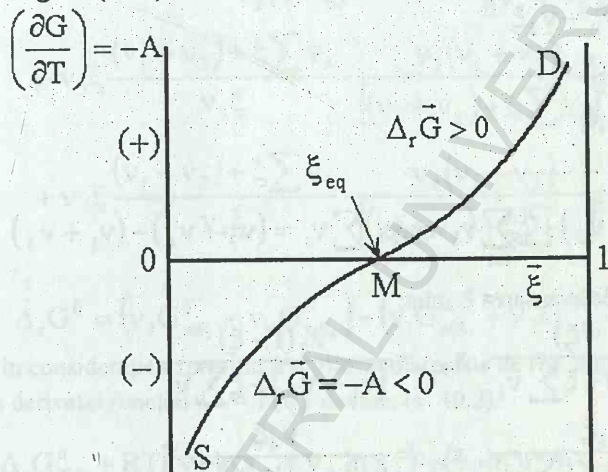


Fig. 10.3

Porțiunea SM din figura (10.3) se obține dacă reacția se realizează între R_1 și R_2 cu:

$$\Delta_r G^0 = (G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) - (G_{mR_1}^0 - G_{mR_2}^0) < 0.$$

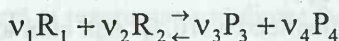
Porțiunea DM din figura 10.3 arată că reacția (7.97) nu mai evoluează de la stînga la dreapta ci invers, de la dreapta la stînga. Reacția dominantă se desfășoară între P_3 și P_4 . În acest caz (10.25), în acord cu (10.26), se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right) = \Delta_r \bar{G} = -\bar{A} = [(G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) - (G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0)] + RT \ln \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right)^2 \quad (10.27)$$

cu $\bar{\xi} = 1 - \xi$.

Aplicația 10.1

Pentru reacția generală (2.67)



ce formează un sistem cu comportare ideală, să se demonstreze că termenul din (10.2) reprezintă derivata energiei de amestecare G^{amid} în raport cu avansarea ξ a reacției de mai sus.

Rezolvare

Urmăm calea dată în 10.1.3. Numărul de moli inițiali:

$$n_{0R_1} = \nu_1; n_{0R_2} = \nu_2; n_{0P_3} = 0; n_{0P_4} = 0$$

Dacă ξ este avansarea reacției, numărul de moli ai participanților la reacție, la orice moment dat, sînt:

$$\begin{aligned} n_{R_1} &= \nu_1 - \nu_1 \xi \\ n_{R_2} &= \nu_2 - \nu_2 \xi \\ n_{P_3} &= \nu_3 \xi \\ n_{P_4} &= \nu_4 \xi \end{aligned} \quad (a)$$

$$\sum n_i = (\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum_{i=1}^4 \nu_i \text{ unde, } \sum \nu_i = (\nu_3 + \nu_4) - (\nu_1 + \nu_2)$$

Fracțiile molare în funcție de avansarea ξ , sînt:

$$\begin{aligned} x_{R_1} &= \frac{\nu_1(1-\xi)}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i}; x_{R_2} = \frac{\nu_2(1-\xi)}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i}; \\ x_{P_3} &= \frac{\nu_3 \xi}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i}; x_{P_4} = \frac{\nu_4 \xi}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i} \end{aligned} \quad (b)$$

Înlocuind egalitățile (a) și fracțiile molare (b) în (10.15)

$$G = \sum n_i G_{m_i}^0 + RT \sum n_i \ln x_i$$

obținem:

$$\begin{aligned} G_{(\xi)} &= \nu_1(1-\xi)G_{mR_1}^0 + \nu_2(1-\xi)G_{mR_2}^0 + \nu_3 \xi G_{mP_3}^0 + \nu_4 \xi G_{mP_4}^0 + \\ &+ RT \left[\nu_1(1-\xi) \ln \frac{\nu_1(1-\xi)}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i} + \nu_2(1-\xi) \ln \frac{\nu_2(1-\xi)}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i} + \right. \\ &\quad \left. + \nu_3 \xi \ln \frac{\nu_3 \xi}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i} + \nu_4 \xi \ln \frac{\nu_4 \xi}{(\nu_1 + \nu_2) + \xi \sum \nu_i} \right] \end{aligned} \quad (c)$$

Derivînd această funcție în raport cu ξ avem:

$$\begin{aligned}
\frac{dG}{d\xi} = & -v_1 G_{mR_1}^0 - v_2 G_{mR_2}^0 + v_3 \xi G_{mP_3}^0 + v_4 \xi G_{mP_4}^0 + \\
& + RT \left[-v_1 \ln \frac{v_1(1-\xi)}{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i} - v_2 \ln \frac{v_2(1-\xi)}{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i} + \right. \\
& + v_3 \ln \frac{v_3 \xi}{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i} + v_4 \ln \frac{v_4 \xi}{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i} + \\
& + v_1(1-\xi) \frac{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i}{v_1(1-\xi)} \cdot (-1) \frac{v_1(v_3+v_4)}{[(v_1+v_2)+\xi \sum v_i]^2} + \\
& + v_2(1-\xi) \frac{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i}{v_2(1-\xi)} \cdot (-1) \frac{v_2(v_3+v_4)}{[(v_1+v_2)+\xi \sum v_i]^2} + \\
& + v_3 \xi \frac{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i}{v_3 \xi} \cdot \frac{v_3(v_1+v_2)}{[(v_1+v_2)+\xi \sum v_i]^2} + \\
& \left. + v_4 \xi \frac{(v_1+v_2)+\xi \sum v_i}{v_4 \xi} \cdot \frac{v_4(v_1+v_2)}{[(v_1+v_2)+\xi \sum v_i]^2} \right] \quad (d)
\end{aligned}$$

Notînd:

$$\Delta_r G^0 = (v_3 G_{mP_3}^0 + v_4 G_{mP_4}^0) - (v_1 G_{mR_1}^0 + v_2 G_{mR_2}^0)$$

și luînd în considerație expresiile fracțiilor molare date de (b), după reduceri și simplificări, expresia derivatei funcției $G = f(\xi)$ devine: (v. 10.2).

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = \Delta_r G_{T,P}^0 + RT[(v_3 \ln x_3 + v_4 \ln x_4) - (v_1 \ln x_1 + v_2 \ln x_2)] \quad (e)$$

Produsul dintre RT și termenul din paranteza pătrată îl vom nota $\Delta_r G^{\text{amid}}$.

La starea de echilibru $(\partial G / \partial \xi) = 0$ și deci

$$\Delta_r G_{T,P}^0 + \Delta_r G^{\text{amid}} = 0 \quad \text{sau} \quad \Delta_r G_{T,P}^0 = -RT \ln \frac{x_{P_3}^{v_3} \cdot x_{P_4}^{v_4}}{x_{P_1}^{v_1} \cdot x_{P_2}^{v_2}}.$$

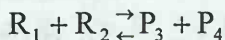
$$\begin{aligned}
\text{Cu cît } \Delta_r G_{T,P}^0 &= (v_3 G_{mP_3}^0 + v_4 G_{mP_4}^0) - (v_1 G_{mR_1}^0 + v_2 G_{mR_2}^0) = \\
&= (v_3 \Delta_f G_{P_3}^0 + v_4 \Delta_f G_{P_4}^0) - (v_1 \Delta_f G_{R_1}^0 + v_2 \Delta_f G_{R_2}^0)
\end{aligned}$$

este mai negativ cu atît fracțiile molare ale produșilor sînt mai mari. Pentru reacții

$$\text{irreversibile cînd } \xi \rightarrow 1, \quad x_{P_3} = \frac{v_3}{v_3 + v_4} \quad \text{și} \quad x_{P_4} = \frac{v_4}{v_3 + v_4} \quad \text{iar} \quad x_{R_1} \text{ și } x_{R_2} \rightarrow 0.$$

Aplicația 10.2

1) Considerind că pentru reacția reversibilă (7.97),



$$\Delta_r G_{T,P}^0 = (v_3 \Delta_f G_{P_3}^0 + v_4 \Delta_f G_{P_4}^0) - (v_1 \Delta_f G_{R_1}^0 + v_2 \Delta_f G_{R_2}^0) = -5000 \text{ J}$$

să se reprezinte:

$$\Delta_r \bar{G} = (G_{(\xi)} - G_1) = f(\xi) \text{ cu ajutorul ecuației (10.21).}$$

Rezolvare

Mai întâi se găsește valoarea avansării la starea de echilibru, ξ_{eq} . Pentru a găsi ξ_{eq} , ce corespunde la minimumul funcției $G = f(\xi)$, se anulează derivata,

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right) = \Delta_r \bar{G} = -A = 0, \text{ dată de (10.26) sau direct din (10.10).}$$

Procedind astfel s-a găsit $\xi_{eq} = 0,7315$.

Datele calculate cu ecuațiile (10.26) și (10.21), pentru diferite valori ale avansării ξ sînt trecute în tabelul de mai jos.

Tabelul 10.1

ξ	0,1	0,3	0,4	0,6	0,7300	$\xi_{eq} = 0,7315$	0,735	0,9
$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right) = \Delta_r \bar{G}$	-15960,6 3	-9226,6 6	-7022,6 2	-2977,1 4	-38,42	0,0	+88,8 6	+5960, 63
$\Delta_r \bar{G} = G_{(\xi)} - G_1$	-2121,53	-4547,0 4	-5357,2 5	-6357,1 4	-6559,2 7	-6560,1 3	-6559, 4	-6121,3

În figura 10.4 se dă reprezentarea, $\Delta_r \bar{G} = G_{(\xi)} - G_1 = f(\xi)$.

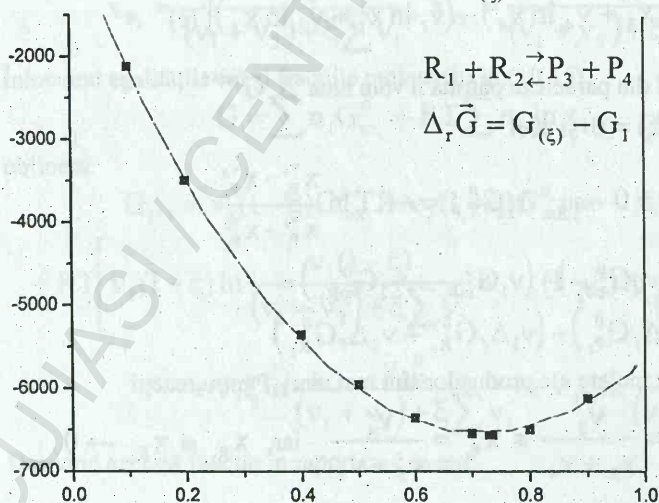


Fig. 10.4

Observație. Reprezentați $\partial G / \partial \xi = \Delta_r G = f(\xi)$ folosind datele din tabelul 10.1

10.1.4 Expresii ale constantei de echilibru

Expresia constantei de echilibru $K_{a(T,P)}$, dată de (10.7), poate fi scrisă astfel:

$$K_{a(T,P)} = \prod (a_i)^{v_i} = \prod (x_i)^{v_i} \cdot \prod (\gamma_i)^{v_i} = K_{x(T,P)} \cdot K_{\gamma(T,P)} \quad (10.28)$$

Dacă $\gamma_i = 1 \Rightarrow K_{\gamma(T,P)} = 1$ și $K_{a(T,P)} = K_{x(T,P)}$. În aceste condiții

$K_{x(T,P)}$ reprezintă, de asemenea, o constantă termodinamică ce poate figura în expresia:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_x \quad (10.28)'$$

Luînd în considerație că:

$$x_i = n_i / \sum n_i = c_i / \sum c_i \quad \text{rezultă:}$$

$$K_{x(T,P)} = \prod (x_i)^{v_i} = \prod (c_i)^{v_i} \cdot \prod \left(\frac{1}{\sum c_i} \right)^{v_i} = \prod (c_i)^{v_i} \cdot \left(\frac{1}{\sum c_i} \right)^{\sum v_i}$$

sau

$$K_{x(T,P)} = K_c \left(\frac{1}{\sum c_i} \right)^{\sum v_i} \quad (10.29)$$

În (10.29), K_c nu este o constantă termodinamică de echilibru și nici nu este adimensională. În schimb produsul $K_{x(T,P)} = K_c \cdot (1/\sum c_i)^{\sum v_i}$ este adimensional.

Înlocuind (10.29) în (10.28) rezultă:

$$K_{a(T,P)} = K_c \left(\frac{1}{\sum c_i} \right)^{\sum v_i} \cdot K_{\gamma(T,P)} \quad (10.30)$$

Dacă soluția are comportare ideală, $K_{\gamma} = 1$ și (10.30) devine

$$K_{a(T,P)} = K_{x(T,P)} = K_c \left(\frac{1}{\sum c_i} \right)^{\sum v_i} \quad (10.31)$$

Produsul $K_c \cdot (1/\sum c_i)^{\sum v_i}$ reprezintă o constantă termodinamică pentru o soluție ideală și poate fi introdusă în ecuația (10.8) sau (10.28)' pentru calculul $\Delta_r G_{(T,P)}^0$.

Dacă reacția se desfășoară în fază gazoasă la presiuni mari (gaze reale) în locul activităților din (10.8) trebuie să se introducă fugacitățile, f_i , ale participanților gazoși la reacția chimică. Deci,

$$K_{f(T,p_0)} = \prod (f_i/p_0)^{v_i} \quad (10.32)$$

De observat că, în acest caz, constanta de echilibru depinde numai de T și nu de presiune deoarece starea de referință s-a luat $p_0 = 1 \text{ atm}$ (v.8.54).

Introducem (10.32) în (10.8):

$$\Delta_r G_{(T,p_0)}^0 = -RT \ln \prod (f_i/p_0)^{v_i} = -RT \ln K_{f(T,p_0)} \quad (10.33)$$

Înlocuind în (10.32), $f_i = p_i \gamma_i$, obținem:

$$K_{f(T,p_0)} = \prod (p_i/p_0)^{v_i} \cdot \prod (\gamma_i)^{v_i} = K_{p(T,p_0)} \cdot K_{\gamma(T,p)} \quad (10.34)$$

În (10.34), γ_i reprezintă coeficientul de fugacitate.

Dacă $\gamma_i = 1 \Rightarrow K_{\gamma} = 1$ și (10.34) devine:

$$K_{f(T,p_0)} = K_{p(T,p_0)} = \prod (p_i/p_0)^{v_i} \quad (10.35)$$

Numai în aceste condiții $K_{p(T,p_0)}$ este o constantă termodinamică și poate fi înlocuită în (10.33).

Dacă în (10.35) se înlocuiește $p_i = x_i p$ rezultă:

$$K_{f(T,p_0)} = K_{p(T,p_0)} = \prod (x_i)^{v_i} \cdot (p/p_0)^{\sum v_i} = K_{x(T,p)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i} \quad (10.36)$$

În (10.36), $K_{x(T,p)}$ nu reprezintă o constantă termodinamică de echilibru ci numai $K_{f(T,p_0)} = K_{p(T,p_0)}$, dacă $\gamma_i = 1$. Însă, dacă $p = p_0 = 1 \text{ atm}$ sau $\sum v_i = 1$, atunci $K_f = K_p = K_x$ și deci K_x în astfel de condiții reprezintă o constantă de echilibru termodinamică.

Luînd în considerație (10.29), din (10.36) se obține:

$$K_{f(T,p_0)} = K_{p(T,p_0)} = K_{x(T,p)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i} = K_c \left(\frac{p/p_0}{\sum c_i} \right)^{\sum v_i} \quad (10.37)$$

Pe lângă corelația (10.37), dintre $K_{p(T,p_0)}$ și K_c , se mai poate stabili și o altă ecuație. Din ecuația de stare a gazelor perfecte (1.48) avem:

$$p_i V = n_i RT \Rightarrow p_i = c_i RT$$

Înlocuind expresia lui p_i în (10.35) obținem:

$$K_{p(T,p_0)} = \prod (p_i/p_0)^{v_i} = \prod (c_i)^{v_i} \left(\frac{RT}{p_0} \right)^{\sum v_i} = K_c \cdot \left(\frac{RT}{p_0} \right)^{\sum v_i} \quad (10.38)$$

În funcție de datele problemei se utilizează fie (10.37), fie (10.38).

Egalînd (10.36) cu (10.38) se mai obține o altă corelație între K_x și K_c , valabilă numai pentru reacții ce au loc în fază gazoasă și anume:

$$K_{x(T,p)} = K_c \cdot \left(\frac{RT}{p} \right)^{\sum \nu_i} \quad (10.39)$$

10.1.5. Calculul constantei de echilibru și al compoziției de echilibru

Constanta de echilibru se poate calcula pe două căi:

a) teoretic, folosind ecuația (10.8):

$$-A^0 = \Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

De unde,

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^0}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^0}{T}} \quad (10.40)$$

În (10.40), K trebuie să fie o constantă termodinamică de echilibru. Cu cât $\Delta_r G^0$ este mai negativ cu atât K are valoare mai mare și în acord cu (10.6) produsul concentrației produșilor de reacție este mai mare adică, $\xi \rightarrow 1$.

Deci, când $\Delta_r G^0 / RT \gg 1$, $\xi_{eq} \rightarrow 1$ (reacții ireversibile).

Dimpotrivă, dacă $\Delta_r G^0 / RT \cong 1 \Rightarrow 0 < \xi_{eq} < 1$, iar reacțiile sunt reversibile.

De îndată ce se cunoaște valoarea teoretică a constantei K , cu ajutorul ecuațiilor ce definesc aceste constante se calculează compoziția amestecului la echilibru, exprimată în fracții molare sau concentrații molare.

b) **experimental**, introducînd în expresia constantei de echilibru, concentrațiile de echilibru determinate prin diferite metode.

Este suficient să se determine concentrația unuia dintre participanți și pe baza ecuațiilor (2.71) sau (2.75):

$$n_i = n_{oi} + \nu_i \xi, \text{ respectiv } c_i = c_{oi} + \nu_i \hat{x}$$

se determină concentrația celorlalți participanți la reacție.

În industrie se utilizează mult gradul de conversie a unui reactant R_i , care nu se introduce în exces deoarece este mai scump. Acest reactant se numește *reactant limitativ*. Gradul de conversie are expresia:

$$\alpha_i = \frac{n_{oi} - n_i}{n_{oi}} = \frac{c_{oi} - c_i}{c_{oi}} \quad (10.41)$$

Înlocuind în (10.41) expresiile (2.71) sau (2.75) se obține:

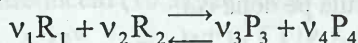
$$\alpha_i = \frac{n_{oi} - n_{oi} - (-\nu_i \xi)}{n_{oi}} = \frac{\nu_i \xi}{n_{oi}} = \frac{\nu_i \hat{x}}{c_{oi}} \quad (10.42)$$

De unde,

$$\xi = \frac{\alpha_i n_{oi}}{\nu_i} \text{ sau } \hat{x} = \frac{\alpha_i \cdot c_{oi}}{\nu_i} \quad (10.43)$$

În (10.42), v_i s-a luat cu minus deoarece gradul de conversie se referă la un reactant și, mai mult, la cel limitativ.

În cele ce urmează, vom da etapele de calcul al compoziției la echilibru. În acest sens, vom considera reacția generală:



în care presupunem că R_1 este componentul limitativ.

1. Pe baza ecuațiilor (2.71) și (10.42) sau (10.43), vom întocmi tabelul 10.2

Tabelul 10.2

Compozenții	inițial $c_{oi}(n_{oi})$	echilibru $c_i = c_{oi} + v_i \hat{X} = c_{oi} + v_i \frac{\alpha_1 c_{o1}}{v_1}$ $\left(n_i = n_{oi} + v_i \xi = n_{oi} + v_i \frac{\alpha_1 n_{o1}}{v_1} \right)$
R_1	$c_{o1}(n_{o1})$	$c_1 = c_{o1} - v_1 \hat{X} = c_{o1} - v_1 \frac{\alpha_1 c_{o1}}{v_1}$
R_2	$c_{o2}(n_{o2})$	$c_2 = c_{o2} - v_2 \hat{X} = c_{o2} - v_2 \frac{\alpha_1 c_{o1}}{v_1}$
P_3	$c_{o3}(n_{o3})$	$c_3 = c_{o3} + v_3 \hat{X} = c_{o3} + v_3 \frac{\alpha_1 c_{o1}}{v_1}$
P_4	$c_{o4}(n_{o4})$	$c_4 = c_{o4} + v_4 \hat{X} = c_{o4} + v_4 \frac{\alpha_1 c_{o1}}{v_1}$

2. Se calculează suma molilor la echilibru:

$$\sum_i c_i = \sum c_{oi} + \hat{X} \sum v_i$$

sau

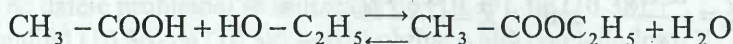
$$\sum_i n_i = \sum n_{oi} + \xi \sum v_i$$

3. Se calculează $\sum v_i$.

4. În funcție de datele concrete ale problemei, se folosește una dintre expresiile constantei de echilibru găsite anterior.

Aplicația 10.3

Reacția de esterificare:



are loc în soluție apoasă. La 100°C , $K_x = K_c (1/\sum c_i)^{\sum v_i} = 2,92$. Soluția apoasă inițială conține 250 kg acid acetic și 500 kg alcool etilic la 1 m^3 soluție. Dacă densitatea soluției este $\rho = 1040 \text{ kg/m}^3$ și se consideră constantă pe tot parcursul reacției și $\gamma_i = 1$, se cere:

- avansarea intensiva $\hat{x}$ și gradul de conversie α_1 a acidului acetic;
- concentrațiile de echilibru;
- $A_{(373, p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(373, p_0)}^0$.

Rezolvare:

a) Din datele problemei rezultă că masa soluției apoase este $m = V\rho = 1040 \text{ kg}$, de unde se obține masa apei inițiale:

$$m_{\text{apa}} = 1040 - 250 - 500 = 290 \text{ kg}$$

Aflăm concentrațiile inițiale:

$$c_{01} = c_{0\text{ac}} = \frac{250 \cdot 10^3 \text{ g/m}^3}{60 \text{ g/mol}} = 4,16 \text{ (mol/L)}$$

$$c_{02} = c_{0\text{alc}} = \frac{500 \cdot 10^3 \text{ g/m}^3}{46 \text{ g/mol}} = 10,87 \text{ (mol/L)}$$

$$c_{03} = c_{\text{est}} = 0$$

$$c_{04} = c_{0\text{apa}} = \frac{290 \cdot 10^3 \text{ g/m}^3}{18 \text{ g/mol}} = 16,11 \text{ (mol/L)}$$

Concentrațiile la echilibru se calculează conform tabelului 10.3:

$$c_1 = c_{01} - v_1 \hat{x} = 4,16 - 1 \cdot \hat{x} = 4,16 - 1 \cdot \frac{\alpha_1 \cdot 4,16}{1}$$

$$c_2 = c_{02} - v_2 \hat{x} = 10,87 - 1 \cdot \hat{x} = 10,87 - 1 \cdot \frac{\alpha_1 \cdot 4,16}{1}$$

$$c_3 = c_{03} + v_3 \hat{x} = 0 + 1 \cdot \hat{x} = 0 + 1 \cdot \frac{\alpha_1 \cdot 4,16}{1} \quad (\text{A})$$

$$c_4 = c_{04} + v_4 \hat{x} = 16,11 + 1 \cdot \hat{x} = 16,11 + 1 \cdot \frac{\alpha_1 \cdot 4,16}{1}$$

$$\sum c_i = 31,14 \frac{\text{moli}}{\text{l}}; \quad \sum v_i = 0$$

Introducem concentrațiile de echilibru în expresia constantei de echilibru.

Deoarece $K_\gamma = 1$, avem:

$$K_a = K_x = K_c \left(\frac{1}{\sum c_i} \right)^{\sum v_i} = K_c = 2,92 = \frac{(16,11 + \hat{x})\hat{x}}{(4,16 - \hat{x})(10,87 - \hat{x})} =$$

$$= \frac{(16,11 + \alpha_1 \cdot 4,16)(\alpha_1 \cdot 4,16)}{(4,16 - \alpha_1 \cdot 4,16)(10,87 - \alpha_1 \cdot 4,16)}$$

de unde avansarea intensivă este:

$$\hat{x} = 2,39 \text{ mol/L}$$

Gradul de conversie a acidului acetic, α_1 , se calculează fie din ecuația de mai sus, fie din ecuația (10.43):

$$\alpha_1 = \frac{\hat{x}v_1}{c_{01}} = \frac{2,39 \text{ mol/L}}{4,16 \text{ mol/L}} = 0,5745$$

sau 57,45% din acidul acetic a reacționat pînă la starea de echilibru.

b) Introducînd valoarea $\hat{x} = 2,39 \text{ mol/L}$, sau $\alpha_1 = 0,5745$, în sistemul de ecuații de mai sus (A), găsim concentrațiile tuturor componentelor, la echilibru. Deci,

$$c_1 = 4,16 - 2,39 = 1,77 (\text{mol/L})$$

$$c_2 = 10,87 - 2,39 = 8,48 (\text{mol/L})$$

$$c_3 = 0 + 2,39 = 2,39 (\text{mol/L})$$

$$c_4 = 16,11 + 2,39 = 18,50 (\text{mol/L})$$

Avînd concentrațiile, inițială și cea de echilibru, ale acidului acetic, se obține valoarea gradului de conversie și din (10.40):

$$\alpha_1 = \frac{4,16 - 1,77}{4,16} = 0,5745$$

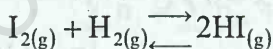
c) Afinitatea standard sau variația energiei libere Gibbs standard la $T=373\text{K}$ se calculează din (10.8):

$$A_{(373, p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(373, p_0)}^0 = RT \ln K_x = 8,314 \cdot 373 \cdot \ln 2,93 = 3,33 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Valorile mici ale afinității standard caracterizează reacțiile reversibile (opuse). Vom reveni cu o analiză mai detaliată asupra acestor reacții.

Aplicația 10.4

Sinteza acidului iodhidric din elemente se realizează la $T=700\text{K}$ și presiunea totală $p=1 \text{ atm}$, conform reacției:



Dacă concentrațiile inițiale au fost $c_{0\text{I}_2} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ și

$$c_{0\text{H}_2} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \text{ iar la starea de echilibru } c_{\text{I}_2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L},$$

să se calculeze:

a) avansarea intensivă, $\hat{x}$, a reacției;

b) constanta de echilibru.

Rezolvare:

Se aplică ecuațiile din tabelul 10.1.

$$\begin{aligned}
 \text{a)} \quad c_{\text{I}_2} &= c_{0\text{I}_2} - 1 \cdot \hat{x} = 5,4 \cdot 10^{-3} - \hat{x} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/L)} \\
 c_{\text{H}_2} &= c_{0\text{H}_2} - 1 \cdot \hat{x} = (1,2 \cdot 10^{-2} - \hat{x}) \text{ (mol/L)} \\
 c_{\text{HI}} &= c_{0\text{HI}} + 2 \cdot \hat{x} = (0 + 2\hat{x}) \text{ (mol/L)} \\
 \hline
 \sum c_i &= 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/L)}; \sum v_i = 0
 \end{aligned}$$

Din prima ecuație obținem:

$$\hat{x} = 5,19 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

b) Introducând valoarea lui $\hat{x}$ în ecuațiile de mai sus, se obțin concentrațiile de echilibru:

$$c_{\text{I}_2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ (mol/L)}; c_{\text{H}_2} = 6,81 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/L)}; c_{\text{HI}} = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

Din (10.31) și (10.35) se obține:

$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i} = K_c \left(\frac{p/p_0}{\sum c_i} \right)^{\sum v_i}$$

Luînd în considerație că $\sum v_i = 0$, rezultă:

$$K_p = K_x = K_c = \frac{(c_{\text{HI}})^2}{c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2}} = \frac{(1,03 \cdot 10^{-2})^2}{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 6,81 \cdot 10^{-3}} = 74,18$$

Aplicația 10.5

Sinteza amoniacului din elemente, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$,

se realizează la $T=673\text{K}$ și $p=400 \text{ atm}$.

Dacă amestecul inițial se introduce în raport stoechiometric, din date termodinamice să se calculeze $K_{x(T,p)}$ și apoi compoziția la echilibru, exprimată în fracții molare, în următoarele condiții:

a) $T=673\text{K}$ și $p=400 \text{ atm}$; b) $T=673\text{K}$ și $p=1 \text{ atm}$.

Datele termodinamice sînt trecute în tabelul 10.3.

Tabelul 10.3

	NH_3	N_2	H_2
$\Delta_f H_{i(298p_0)}^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$	-46202,4	0	0
$S_{\text{mi}}^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$	192,55	191,534	130,613
$c_{\text{mpi}}^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$	$24,77 + 37,5 \cdot 10^{-3} T$	$26,36 + 7,58 \cdot 10^{-3} T$	$27,7 + 3,38 \cdot 10^{-3} T$
presiunea critică	112,2	33,5	12,8

p_c (atm)			
temperatura critică T_c (K)	405,5	126,1	33,3

Rezolvare

La exprimarea potențialului chimic al componentilor dintr-un amestec gazos, indiferent de presiune, ca stare de referință, pentru potențialul standard $\mu_{i(T,p_0)}^0$, s-a considerat temperatura T a amestecului și presiunea $p_0 = 1 \text{ atm}$ (v. 8.71):

$$\mu_{i(T,p,x_i)}^r = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{p_0} \right)$$

Luând în considerație această relație, la starea de echilibru, se obține ecuația:

$$A_{(T,p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(T,p_0)}^0 = -\sum v_i \mu_{i(T,p_0)}^0 = RT \ln \prod \left(\frac{f_i}{p_0} \right)^{v_i} = RT \ln K_{f(T,p_0)}$$

Deoarece $\mu_{i(T,p_0)}^0$ se raportează la $p_0 = 1 \text{ atm}$, atunci și $A_{(T,p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(T,p_0)}^0$, respectiv $K_{f(T,p_0)}$ se raportează la $p_0 = 1 \text{ atm}$ și, deci, aceste mărimi nu depind de presiune, adică:

$$\left(\frac{\partial A^0}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial p} \right)_T = 0$$

Din ecuația

$$A_{(T,p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(T,p_0)}^0 = RT \ln K_{f(T,p_0)} = RT \ln \frac{(f_{\text{NH}_3}/p_0)_{\text{eq}}^2}{(f_{\text{N}_2}/p_0)_{\text{eq}} (f_{\text{H}_2}/p_0)_{\text{eq}}^3} \quad (\text{B})$$

se va calcula mai întâi $K_{f(673,p_0=1 \text{ atm})}$ din date termodinamice, deoarece nu cunoaștem fugacitățile corespunzătoare stării de echilibru.

Din relația (7.51) se calculează, $A_{(673,p_0=1 \text{ atm})}^0$:

$$\Delta_r G_{(673,p_0)}^0 = -A_{(673,p_0)}^0 = \Delta_r H_{(673,p_0)}^0 - 673 \Delta_r S_{(673,p_0)}^0$$

Utilizând ecuațiile lui Kirchhoff cu datele din tabelul 10.3, s-au calculat:

$$\Delta_r H_{(673,p_0)}^0 = -104454,67 \text{ J}$$

$$\Delta_r S_{(673,p_0)}^0 = -225,74 \text{ (J/K)}$$

de unde,

$$A_{(673,p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(673,p_0)}^0 = -47467,6 \text{ J}$$

Din (10.40) obținem:

$$K_{f(673, p_0)} = e^{A^0/RT} = e^{-\Delta_r G^0/RT} = e^{-\frac{47467,6}{8,314 \cdot 673}} = 2,06 \cdot 10^{-4}$$

Relația dintre $K_{f(T, p_0)}$, $K_{x(T, p)}$ și $K_{\gamma(T, p)}$ este dată de ecuațiile (10.34) și (10.36):

$$K_{f(T, p_0)} = K_{\gamma(T, p)} K_{x(T, p)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i}$$

Efectul presiunii se găsește în constanta de fugacitate:

$$K_{\gamma(T, p)} = \prod (\gamma_i)^{v_i}_{eq}$$

care se transmite și asupra constantei $K_{x(T, p)}$ (v. 10.36).

Valorile γ_i se citesc din diagramele generalizate $\gamma_i = f(\pi)$. Pentru aceasta, avem nevoie de presiunea redusă, π , și temperatura redusă, τ , pentru gazele participante la reacție:

$$\pi_{NH_3} = \frac{p}{p_c} = \frac{400}{1122} = 3,56; \pi_{N_2} = \frac{p}{p_c} = \frac{400}{33,5} = 11,93; \pi_{H_2} = \frac{p}{p_c} = \frac{400}{12,8} = 19,22$$

$$\tau_{NH_3} = \frac{T}{T_c} = \frac{673}{405,5} = 1,65; \tau_{N_2} = \frac{T}{T_c} = \frac{673}{126,1} = 5,15; \tau_{H_2} = \frac{T}{T_c} = \frac{673}{33,3} = 15,85$$

Din diagramele generalizate, date în fig. (8.6), se obține:

$$\gamma_{NH_3} = 0,886; \gamma_{N_2} = 1,19; \gamma_{H_2} = 1,126 \text{ și}$$

$$K_{\gamma(673, 400atm)} = \frac{\gamma_{NH_3}^2}{\gamma_{N_2} \gamma_{H_2}^3} = \frac{(0,886)^2}{1,19 \cdot (1,126)^3} = 0,462$$

De unde,

$$K_{x(673, 400atm)} = \frac{K_{f(673, p_0)}}{K_{\gamma} (p/p_0)^{\sum v_i}} = \frac{2,06 \cdot 10^{-4}}{0,462 \cdot (400)^{-2}} = 71,342$$

Compoziția de echilibru: dacă nu se specifică concentrația și nici volumul reactorului, calculele se fac considerînd numărul de moli inițial egal chiar cu coeficientul stoechiometric. Rezultatul nu este afectat, pentru că se calculează fracțiile molare. La echilibru, avem:

$$n_{N_2} = n_{0N_2} - 1 \cdot \xi = 1 - \xi$$

$$n_{H_2} = n_{0H_2} - 3\xi = 3 - 3\xi$$

$$n_{NH_3} = 0 + 2\xi = 2\xi$$

$$\sum n_i = 4 - 2\xi; \sum v_i = 2 - (1 + 3) = -2$$

$$x_{N_2} = \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi}; x_{H_2} = \frac{3(1 - \xi)}{4 - 2\xi}; x_{NH_3} = \frac{2\xi}{4 - 2\xi} \quad (C)$$

Înlocuim fracțiile molare în constanta de echilibru, $K_{x(T, p)}$, și obținem:

$$K_{x(T,p)} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3} = \frac{(2\xi)^2}{\left(\frac{1-\xi}{4-2\xi}\right)^3 \frac{(1-\xi)^3}{(4-2\xi)^3}} = \frac{4\xi^2(4-2\xi)^2}{3^3(1-\xi)^4} = 71,34$$

de unde,

$$\xi = 0,711$$

Cu această valoare pentru ξ , fracțiile molare la echilibru, calculate din (C), sînt:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1-0,711}{4-2 \cdot 0,711} = 0,112; x_{\text{H}_2} = \frac{3(1-0,711)}{4-2 \cdot 0,711} = 0,336; x_{\text{NH}_3} = 0,551$$

Deoarece se cunosc fracțiile molare și coeficienții de fugacitate, acum putem să calculăm fugacitățile fiecărui component din amestecul gazos la $T=673\text{K}$ și $p=400\text{ atm}$. Într-adevăr, din $f_i = \gamma_i p_i = \gamma_i x_i p$, avem:

$$(f_{\text{NH}_3})_{\text{eq}} = 0,886 \cdot 0,551 \cdot 400 = 195,27 \text{ atm}$$

$$(f_{\text{N}_2})_{\text{eq}} = 1,19 \cdot 0,112 \cdot 400 = 53,312 \text{ atm}$$

$$(f_{\text{H}_2})_{\text{eq}} = 1,126 \cdot 0,336 \cdot 400 = 151,334 \text{ atm}$$

Introducînd aceste valori în constanta de echilibru, găsim:

$$K_{f(T,p_0)} = \frac{(f_{\text{NH}_3}/p_0)_{\text{eq}}^2}{(f_{\text{N}_2}/p_0)_{\text{eq}} (f_{\text{H}_2}/p_0)_{\text{eq}}^3} = \frac{(195,27)^2}{53,312 \cdot (151,334)^3} = 2,06 \cdot 10^{-4}$$

deci aceeași valoare ca cea calculată din date termodinamice (v. mai sus).

Evident, fugacitățile variază cu presiunea prin intermediul coeficientului de fugacitate, dar $K_{f(T,p_0)}$ nu depinde de presiune, ci numai $K_{\gamma(T,p)}$ și $K_{x(T,p)}$.

b) Vom calcula $K_{x(T,p)}$ la $T=673\text{K}$ și $p=1\text{ atm}$. Indiferent de presiune, $K_{f(T,p_0)}$ are aceeași valoare. La $p=1\text{ atm} \Rightarrow K_{\gamma} = 1$ și din (10.36) avem:

$$K_{x(T,p)} = \frac{K_{f(T,p_0)}}{(p/p_0)^2} = \frac{2,06 \cdot 10^{-4}}{(1/1)^2} = \frac{4\xi^2(4-2\xi)^2}{3^3(1-\xi)^4} = 2,06 \cdot 10^{-4}$$

de unde $\xi = 0,0091$ față de $\xi = 0,711$ la $p=400\text{ atm}$.

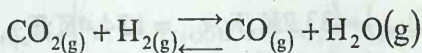
Fracțiile molare la echilibru, calculate din ecuațiile (C), sînt:

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1-0,0091}{4-2 \cdot 0,0091} = 0,2488; x_{\text{H}_2} = 0,7465; x_{\text{NH}_3} = 4,628 \cdot 10^{-3}$$

Din acest exemplu, reiese cu prisosință rolul presiunii asupra deplasării echilibrului spre formarea de NH_3 .

Aplicația 10.6

Să se calculeze compoziția de echilibru, exprimată în fracții molare, pentru reacția:



în următoarele condiții:

a) $T=1000\text{K}$ și presiunea totală; $p=1\text{ atm}$;

b) $T=1000\text{K}$ și presiunea totală, $p=500\text{ atm}$.

Constanta de echilibru determinată din date experimentale este $K_{f(1000, p_0=1\text{atm})} = 0,693$.

Amestecul inițial s-a introdus în raport stoechiometric (1:1).

Rezolvare

Reacția are loc fără variația numărului de moli, $\sum v_i = 0$. Deci presiunea nu are nici o influență asupra avansării reacției și evident asupra constantei $K_{f(T, p_0)}$.

a) La $p=1\text{ atm} \Rightarrow K_{\gamma(T, p)} = 1$ și din ecuația

$$K_{f(T, p_0)} = K_{\gamma(T, p)} K_{x(T, p)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i}$$

avem:

$$K_{f(1000\text{K}, 1\text{atm})} = \frac{K_{x(1000\text{K}, 1\text{atm})}}{(1/1)^0} = K_{x(1000\text{K}, 1\text{atm})} = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}} = 0,693 \quad (\text{D})$$

Trebuie aflate fracțiile molare x_i la echilibru:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{0\text{CO}_2} - 1 \cdot \xi = 1 - \xi$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{0\text{H}_2} - 1 \cdot \xi = 1 - \xi$$

$$n_{\text{CO}} = n_{0\text{CO}} + \xi = 0 + \xi$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{0\text{H}_2\text{O}} + \xi = 0 + \xi$$

$$\sum n_i = 2$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{1-\xi}{2}; x_{\text{H}_2} = \frac{1-\xi}{2}; x_{\text{CO}} = \frac{\xi}{2}; x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\xi}{2}$$

Introducând expresiile fracțiilor molare în (D), avem:

$$K_{f(1000\text{K}, 1\text{atm})} = K_{x(1000\text{K}, 1\text{atm})} = \frac{(\xi/2)^2}{\left(\frac{1-\xi}{2}\right)^2} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 0,693$$

de unde avansarea reacției $\xi = 0,4543$. Cu această valoare, fracțiile molare la echilibru sînt:

$$x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2} = 0,273 \text{ și } x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,227$$

b) La 500 atm , $K_{\gamma(T, p)} \neq 1$. Pentru a calcula $K_{\gamma(T, p)}$ trebuie să determinăm coeficienții de fugacitate $\gamma_{i(T, p)}$ din diagramele $\gamma = f(\pi)$. Temperaturile critice și presiunile critice sînt:

$$T_{c(\text{CO}_2)} = 304,18\text{K}; T_{c(\text{H}_2)} = 33,2\text{K}; T_{c(\text{CO})} = 134,4\text{K}; T_{c(\text{H}_2\text{O})} = 647,3\text{K}$$

$$p_{c(\text{CO}_2)} = 72,83\text{atm}; p_{c(\text{H}_2)} = 12,8\text{atm}; p_{c(\text{CO})} = 34,6\text{atm}; p_{c(\text{H}_2\text{O})} = 218,5\text{atm}$$

Calculînd temperaturile reduse $\tau = T/T_c$ și presiunile reduse $\pi = p/p_c$, din diagramele $\gamma = f(\pi)$, avem:

$$\gamma_{\text{CO}_2} = 1,13; \gamma_{\text{H}_2} = 1,1; \gamma_{\text{CO}} = 1,18; \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,96$$

de unde,

$$K_{\gamma(1000\text{K}, 500\text{atm})} = \frac{\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{H}_2}} = 0,91$$

Înlocuind în (10.36), calculăm K_x :

$$K_{x(1000\text{K}, 500\text{atm})} = \frac{K_{f(1000\text{K}, 1\text{atm})}}{K_{\gamma(1000\text{K}, 500\text{atm})} \left(\frac{500}{1} \right)^0} = \frac{0,693}{0,91} = 0,76$$

$$K_{x(1000\text{K}, 500\text{atm})} = \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2} = 0,76 \Rightarrow \xi_{(1000\text{K}, 500\text{atm})} = 0,4654$$

Cu această valoare, fracțiile molare ale amestecului la echilibru la $T=1000\text{K}$ și $p=500\text{ atm}$, sînt:

$$x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2} = 0,2673;$$

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2327$$

Să observăm că acestea sînt ușor diferite de cele de la $T=1000\text{K}$ și $p=1\text{ atm}$. Am dovedit pe un caz concret că, într-adevăr, în cazul cînd $\sum v_i = 0$, presiunea, practic, nu are nici o influență asupra avansării reacției. Se modifică ușor K_γ .

10.1.6 Izoterma de reacție van't Hoff

Să revenim la ecuația (10.2):

$$\begin{aligned} -A_{T,P} &= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = \left[(v_3 G_{\text{mP}_3}^0 + v_4 G_{\text{mP}_4}^0) - (v_1 G_{\text{mR}_1}^0 + v_2 G_{\text{mR}_2}^0) \right] + \\ &+ RT \left[(v_3 \ln a_{\text{P}_3} + v_4 \ln a_{\text{P}_4}) - (v_1 \ln a_{\text{R}_1} + v_2 \ln a_{\text{R}_2}) \right] \end{aligned}$$

Cu ajutorul acestei ecuații dorim să punem mai bine în evidență toate contribuțiile la variația afinității unei reacții. În acest scop vom înlocui activitățile din (10.2) cu $a_i = x_i \gamma_i$, obținînd:

$$-A_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = \left[(v_3 G_{\text{mP}_3}^0 + v_4 G_{\text{mP}_4}^0) - (v_1 G_{\text{mR}_1}^0 + v_2 G_{\text{mR}_2}^0) \right] +$$

$$+ RT \left[(v_3 \ln x_{P_3} + v_4 \ln x_{P_4}) - (v_1 \ln x_{R_1} + v_2 \ln x_{R_2}) \right] + \\ + RT \left[(v_3 \ln \gamma_{P_3} + v_4 \ln \gamma_{P_4}) - (v_1 \ln \gamma_{R_1} + v_2 \ln \gamma_{R_2}) \right] \quad (10.44)$$

În acord cu (10.44) rezultă că la afinitatea reacției, sau la variația energiei Gibbs, la orice moment dat, există următoarele contribuții:

a) Variația energiei Gibbs standard, $\Delta_r G^0$, dată de prima paranteză:

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^4 v_i G_{m_i}^0 = \sum_{i=1}^4 v_i \Delta_r G_i^0$$

b) O mărime datorată energiei Gibbs de amestecare a participanților la reacție, dată de termenul al doilea din (10.44) pe care îl vom nota ((v.8.125) și (10.3')):

$$\Delta_r G^{\text{amid}} = RT \sum_{i=1}^4 v_i \ln x_i$$

De observat că această energie depinde de compoziția sistemului reactant la orice moment dat.

c) O mărime datorată energiei Gibbs de exces (v.8.160) a participanților la reacție, dată de termenul al treilea din (10.44) pe care-l notăm:

$$\Delta_r G^{\text{ex}} = RT \sum_{i=1}^4 v_i \ln \gamma_i$$

Aceasta include energiile de interacțiune între speciile chimice ale sistemului reactant.

Cu aceste precizări (10.44) devine:

$$-A_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = \Delta_r G_{T,P}^0 + \Delta_r G^{\text{amid}} + \Delta_r G^{\text{ex}} \quad (10.45)$$

Așa cum știm, reacția se desfășoară de la stînga la dreapta dacă $-A = (\partial G / \partial \xi) = \Delta_r G < 0$. Trebuie precizat că, chiar dacă $\Delta_r G_{T,P}^0 > 0$, este posibil ca contribuțiile pe care le aduc ceilalți doi termeni să fie negative, astfel ca suma (10.45) să fie negativă și deci reacția să evolueze $S \rightarrow D$ pînă la starea de echilibru cînd $\Delta_r G_{T,P} = 0$ sau $\Delta_r G_{T,P}^0 = -\Delta_r G^{\text{amid}} - \Delta_r G^{\text{ex}}$.

În rezumat, $-A = (\partial G / \partial \xi) = \Delta_r G < 0$ indică sensul de evoluție a sistemelor și nu $\Delta_r G^0$.

Luînd în considerație (10.7) și proprietățile logaritmilor, (10.44) devine:

$$-A_{T,P} = (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = -RT \ln K_{T,P} + RT \ln \frac{a_{P_3}^{v_3} \cdot a_{P_4}^{v_4}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2}} \quad (10.46)$$

În (10.46) activitățile din termenul al doilea reprezintă activitățile actuale, adică activitățile participanților la reacție la orice moment dat. Introducem notația:

$$Q_a = \frac{a_{P_3}^{v_3} \cdot a_{P_4}^{v_4}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2}} \quad (10.47)$$

Cu (40.47) expresia (10.46) devine:

$$A_{T,P} = -(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = -\Delta_r G_{T,P} = RT \ln \frac{K_a}{Q_a} \quad (10.48)$$

Ecuatia (10.48) reprezintă izoterma de reacție van't Hoff.

Aceasta permite determinarea sensului de evoluție a unui sistem reactant cunoscînd K_a și activitățile (concentrațiile) participanților la un moment dat.

Se întîlnesc următoarele cazuri:

1. $K_a > Q_a \Rightarrow A_{T,P} = -\Delta_r G_{T,P} > 0$; reacția decurge $S \rightarrow D$
2. $K_a < Q_a \Rightarrow A_{T,P} = -\Delta_r G_{T,P} < 0$; reacția decurge $S \leftarrow D$
3. $K_a = Q_a \Rightarrow A_{T,P} = -\Delta_r G_{T,P} = 0$; starea de echilibru.

De subliniat că izoterma de reacție van't Hoff (10.48) este valabilă numai pentru reacțiile reversibile. Numai în acest caz reacția directă se desfășoară simultan cu reacția inversă, în același mediu de reacție și la aceeași temperatură (vezi mai departe reacțiile reversibile).

Într-adevăr, să presupunem că reacția de esterificare se găsește la starea de echilibru. Dacă se adaugă reactanți, alcool etilic și acid acetic, reacția se desfășoară în sens direct ($S \rightarrow D$) (v.10.48). Dacă la echilibru se adaugă ester etilic și apă, reacția se desfășoară în sens invers ($S \leftarrow D$). Se desfășoară și reacția inversă pentru că ambele reacții, directă și inversă, se realizează în aceleași condiții energetice și același mediu de reacție.

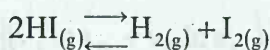
Reacția de ardere:



ce se poate realiza și la $T=298\text{K}$ este total ireversibilă. Dacă reacția se realizează într-un cilindru cu piston mobil și la $T = 298\text{K}$ se adaugă $\text{CO}_2(\text{g})$ în $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, reacția rămîne la starea de echilibru. Nu se desfășoară reacția inversă pentru că niciodată nu va reacționa CO_2 cu H_2O la $T=298$.

Aplicația 10.7

Pentru reacția în fază gazoasă



la 700K și $p=1 \text{ atm}$, $K_{p(T,p_0)} = 1,34 \cdot 10^{-2}$. Să se evalueze sensul spontan al reacției dacă se consideră următoarele compoziții inițiale:

- a) 2 moli $\text{HI}_{(\text{g})}$, un mol $\text{H}_{2(\text{g})}$ și 1 mol $\text{I}_{2(\text{g})}$;
- b) 10 moli $\text{HI}_{(\text{g})}$, 1 mol $\text{H}_{2(\text{g})}$ și 1 mol $\text{I}_{2(\text{g})}$;
- c) 8 moli $\text{HI}_{(\text{g})}$, 0,9231 moli $\text{H}_{2(\text{g})}$ și 0,9231 moli $\text{I}_{2(\text{g})}$.

Rezolvare

Pentru determinarea sensului de evoluție a reacției de mai sus, se ia în considerație izoterma van't Hoff (10.48). Deoarece la $p=1$ atm amestecul gazos are o comportare ideală, rezultă că $f_i = p_i$ și ecuația (10.48) devine:

$$A_{T,p}^{\text{id}} = -\Delta_r G_{T,p}^{\text{id}} = RT \ln \frac{K_{p(T,p_0)}}{Q_p}$$

unde, în acord cu (10.36):

$$K_{p(T,p_0)} = K_{x(T,p)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i} = K_{x(T,p)} = 1,34 \cdot 10^{-2}$$

iar

$$Q_p = \prod \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{v_i} = \prod (x_i)^{v_i} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i} = \frac{x_{H_2} x_{I_2}}{(x_{HI})^2}$$

a) avem $x_{I_2} = x_{H_2} = 0,25$ și $x_{HI} = 0,5$ și deci

$$Q_p = Q_x = \prod (x_i)^{v_i} = \left(\frac{0,25}{0,5} \right)^2 = 0,25$$

de unde,

$$A_{T,p}^{\text{id}} = -\Delta_r G_{T,p}^{\text{id}} = 8,314 \cdot 700 \cdot \ln \frac{1,34 \cdot 10^{-2}}{0,25} = -1,703 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Deoarece $A_{T,p}^{\text{id}} = -\Delta_r G_{T,p}^{\text{id}} < 0$ reacția se desfășoară de la dreapta spre stînga.

$$\left(v < 0, A < 0 \Rightarrow P = \frac{A}{T} v > 0 \right)$$

b)

$$x_{I_2} = x_{H_2} = 0,0833; x_{HI} = 0,8333$$

$$Q_p = Q_x = \prod (x_i)^{v_i} = \left(\frac{0,0833}{0,8333} \right)^2 = 0,99 \cdot 10^{-3}$$

de unde

$$A_{T,p}^{\text{id}} = -\Delta_r G_{T,p}^{\text{id}} = 8,314 \cdot 700 \cdot \ln \frac{1,34 \cdot 10^{-2}}{9,99 \cdot 10^{-3}} = 1,709 \cdot 10^3 \text{ J}$$

În cazul b) reacția se desfășoară de la stînga la dreapta.

c)

$$x_{I_2} = x_{H_2} = 0,0937; x_{HI} = 0,8124$$

$$A_{T,p}^{\text{id}} = -\Delta_r G_{T,p}^{\text{id}} = 8,314 \cdot 700 \cdot \ln \frac{1,34 \cdot 10^{-2}}{1,34 \cdot 10^{-2}} = 0$$

Compoziția din cazul c) corespunde exact la cea de echilibru și deci $K_x = Q_x$. Rezultă că dacă amestecul inițial are aceeași compoziție ca cea de echilibru, reacția nu se poate desfășura nici într-un sens, la aceeași temperatură și presiune la care s-a determinat K .

10.1.7 Izobara de reacție van't Hoff

Influența temperaturii asupra constantei de echilibru

Deoarece potențialul chimic al oricărui component i , fie dintr-o soluție lichidă, fie dintr-un amestec gazos, depinde de temperatură, atunci și constanta de echilibru depinde de temperatură. Pentru a obține ecuația care redă această dependență, se înlocuiește expresia (10.8):

$$A_{(T)}^0 = -\Delta_r G_{(T)}^0 = RT \ln K_e \quad (10.49)$$

în ecuațiile Gibbs-Helmholtz, (7.107) sau (7.108), scrise pentru condiții standard:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A^0}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \quad (10.50)$$

de unde,

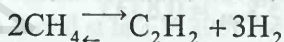
$$\frac{\partial \ln K_{e(T)}}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (10.51)$$

Ecuția (10.51) exprimă forma diferențială a izobarei de reacție van't Hoff.

Cu ajutorul izobarei de reacție van't Hoff se poate analiza atât calitativ cât și cantitativ influența temperaturii asupra constantei de echilibru. Se întâlnesc următoarele cazuri:

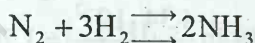
a) $\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln K_{e(T)}}{\partial T} > 0; K_e \uparrow$, când $T \uparrow$

Drept exemplu avem reacțiile de descompunere termică ce necesită un consum mare de energie (reacții endoterme):



b) $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln K_{e(T)}}{\partial T} < 0; K_e \searrow$ când $T \nearrow$.

Reacțiile exoterme (combustie) se încadrează în acest caz:



Pentru a calcula valoarea constantei de echilibru la o anumită temperatură, trebuie să se cunoască K_e la $T=298\text{K}$. Aceasta se determină ușor din expresia afinității standard, la $T=298\text{K}$:

$$A_{(298, p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(298, p_0)}^0 = 298 \cdot R \ln K_{e(298, p_0)} \quad (10.52)$$

Afinitatea standard sau variația energiei libere Gibbs la $T=298\text{K}$ se calculează în acord cu (7.52):

$$\Delta_r G_{(298, p_0)}^0 = \Delta_r H_{(298, p_0)}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{(298, p_0)}^0$$

sau (7.53):

$$\Delta_r G_{(298, p_0)}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{i(298, p_0)}^0$$

Separînd variabilele în (10.51) și integrînd în membrul stîng între $K_{e(298, p_0)}$ și $K_{e(T, p_0)}$, iar în membrul drept între 298K și T, avem:

$$\ln K_{e(T, p_0)} = \ln K_{e(298, p_0)} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT \quad (10.53)$$

Calculul integralei din membrul drept s-a realizat deja (v. 7.111). Urmînd aceeași cale se găsește expresia finală a variației constantei de echilibru cu temperatura:

$$\begin{aligned} \ln K_{e(T, p_0)} = \ln K_{e(298, p_0)} - \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \sum \frac{\nu_i a_i}{R} \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{R} \sum \nu_i a_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \\ \frac{\sum \nu_i b_i}{2R} (T - 298) + \frac{298^2}{2R} \sum \nu_i b_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad \text{sau,} \\ \ln K_{e(T, p_0)} = \ln K_{e(298, p_0)} + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \left(-\Delta_r H_{298}^0 + 298 \sum \nu_i a_i + \frac{298^2 \sum \nu_i b_i}{2} \right) + \\ + \frac{\sum \nu_i a_i}{R} \ln \frac{T}{298} + \frac{\sum \nu_i b_i}{2R} (T - 298) \quad (10.54) \end{aligned}$$

Dacă considerăm că $\Delta_r H^0$ nu variază semnificativ cu temperatura în intervalul (298-T), atunci (10.54) se reduce la:

$$\ln \frac{K_{e(T, p_0)}}{K_{e(298, p_0)}} = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \quad (10.55)$$

Dependența $K_e = f(T)$, dată de (10.55), poate fi exprimată într-o formă mai generală prin ecuația:

$$\ln K_{e(T, p_0)} = A - \frac{B}{T} \quad (10.56)$$

Ecuația (10.56) are aceeași structură ca și ecuația Clausius - Clapeyron (9.45).

Cunoscînd constanta de echilibru la două temperaturi, se determină constantele A și B din (10.56) după care se calculează K_e la oricare altă temperatură din intervalul de temperatură considerat.

Aplicația 10.8

Să se obțină expresia constantei de echilibru, în funcție de temperatură, pentru reacția



și să se calculeze valoarea constantei în intervalul de temperatură, $T = 273\text{K} \div 450\text{K}$, la $p=1\text{ atm}$. Se dau următoarele date termodinamice (J/mol):

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{\text{NO}_2(298)}^0 &= 33,6 \cdot 10^3; \Delta_f H_{\text{N}_2\text{O}_4(298)}^0 = 9,33 \cdot 10^3; \\ \Delta_f G_{\text{NO}_2(298)}^0 &= 51,30 \cdot 10^3; \Delta_f G_{\text{N}_2\text{O}_4(298)}^0 = 97,97 \cdot 10^3; \\ C_{\text{mpNO}_2}^0 &= 22,93 + 5,71 \cdot 10^{-2} T (\text{J/mol.K}); \\ C_{\text{mpN}_2\text{O}_4}^0 &= 33,06 + 18,66 \cdot 10^{-2} T (\text{J/mol.K}).\end{aligned}$$

Rezolvare

În acord cu ecuația (10.54), trebuie să se calculeze:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f G_{i(298)}^0 = (2 \cdot 51,30 - 97,97) \cdot 10^3 = 4,63 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Conform cu (10.40), avem:

$$\begin{aligned}K_{f(298,p_0)} &= K_{p(298,p_0)} = e^{\frac{\Delta_r G_{298}^0}{R \cdot 298}} = e^{\frac{4630}{298 \cdot 8,314}} = 0,154 \\ \Delta_r H_{298}^0 &= \sum v_i \Delta_f H_{i(298)}^0 = (2 \cdot 33,6 - 9,33) \cdot 10^3 = 57,87 \cdot 10^3 \text{ J} \\ \sum v_i a_i &= 2 \cdot 22,93 - 33,06 = 12,8 (\text{J/mol.K}) \\ \sum v_i b_i &= (2 \cdot 5,71 - 18,66) \cdot 10^{-2} = -7,24 \cdot 10^{-2} (\text{J/mol.K})\end{aligned}$$

Înlocuind aceste valori în ecuația (10.54), obținem:

$$\ln K_{p(T,p_0)} = \ln(0,154) - 6888,41 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + 1,54 \ln \frac{T}{298} - 4,35 \cdot 10^{-3} (T - 298)$$

Dînd valori lui T , se obțin diferite valori pentru K_p :

T(K)	273	298	350	400	450
$\ln K_p$	-4,01	-1,87	1,58	4,033	5,91

Reprezentarea $K_p = f(T)$ este dată în fig. 10.5.

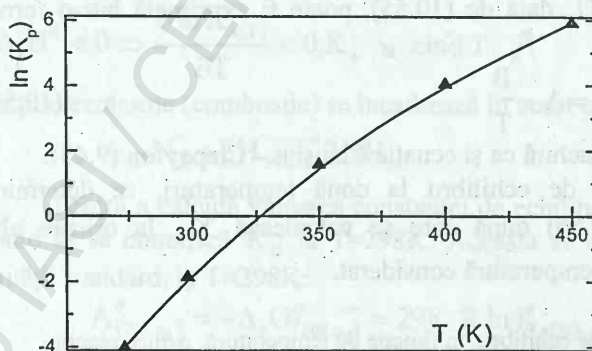


Fig. 10.5

10.1.8 Influența presiunii asupra constantei de echilibru

Să revenim la expresiile potențialelor chimice ale componentelor dintr-o soluție lichidă reală și dintr-un amestec de gaze reale :

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p)}^0 + RT \ln a_i \quad (8.94)$$

$$\mu_i^r = \mu_{i(T,p_0)}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i}{p_0} \right) \quad (8.71)$$

Trebuie să observăm că, în cazul soluțiilor lichide, potențialul standard $\mu_{i(T,p)}^0$ depinde atât de T cât și de p , în timp ce în cazul gazelor (reale sau perfecte) potențialul standard, $\mu_{i(T,p_0)}^0$, depinde numai de T , presiunea de referință fiind $p_0 = \text{latm}$. Cu ajutorul expresiilor de mai sus, în acord cu (10.8), avem:

$A_{(T,p)}^0 = -\Delta_r G_{(T,p)}^0 = -\sum v_i \mu_{i(T,p)}^0 = RT \ln K_{a(T,p)} = RT \ln \prod (x_i \gamma_i)_{eq}^{v_i}$
respectiv, pentru faza gazoasă:

$$A_{(T,p_0)}^0 = -\Delta_r G_{(T,p_0)}^0 = -\sum v_i \mu_{i(T,p_0)}^0 = RT \ln K_{f(T,p_0)} = RT \ln \prod (p_i \gamma_i)_{eq}^{v_i}$$

Din ecuațiile de mai sus rezultă că în cazul soluțiilor lichide constanta de echilibru $K_{a(T,p)}$ depinde de presiune, deoarece $\mu_{i(T,p)}^0$ și implicit $\Delta_r G_{(T,p)}^0$ depind de presiune și, implicit, constanta de echilibru, $K_{a(T,p)}$. Însă, în cazul gazelor (reale sau perfecte) constanta de echilibru $K_{f(T,p_0)}$ nu depinde de presiune pentru că $\mu_{i(T,p_0)}^0$ și, evident, $\Delta_r G_{(T,p_0)}^0$ nu depind de presiune.

Cazul reacțiilor în fază lichidă

Derivînd (10.8) în raport cu presiunea, la $T = \text{const.}$, avem:

$$\left(\frac{\partial A^0}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln K_{a(T,p)}}{\partial p} \right)_T \quad (10.57)$$

În acord cu (7.95):

$$A^0 = - \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)$$

Derivînd (7.95) în funcție de p , obținem:

$$\left(\frac{\partial A^0}{\partial p} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right) = - \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G^0}{\partial p} \right) = - \left(\frac{\partial V^0}{\partial \xi} \right) = - \Delta_r V^0$$

sau

$$\left(\frac{\partial A^0}{\partial p} \right)_T = - \Delta_r V^0 \quad (10.58)$$

Înlocuind (10.58) în (10.57) rezultă:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{a(T,p)}}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_r V^0}{RT} \quad (10.59)$$

În ecuațiile (10.58) sau (10.59), $\Delta_r V^0$ reprezintă variația stoechiometrică de volum, adică:

$$\Delta_r V^0 = \sum \nu_{P_i} V_{mP_i(T,p)}^0 - \sum \nu_{R_i} V_{mR_i(T,p)}^0 \quad (10.60)$$

unde V_{mi}^0 reprezintă volumul molar al componentului i pur.

Separăm variabilele în (10.59) și integrăm:

$$\int_{K_{a(T,p_0)}}^{K_{a(T,p)}} d \ln K_{a(T,p)} = - \frac{1}{RT} \int_{p_0=\text{latm}}^p \Delta_r V^0 dp \quad (10.61)$$

De subliniat că $\Delta_r V^0$ este o mărime finită, dar totuși mică, dată de (10.60). Deoarece lichidele sînt incompresibile, densitatea acestora rămîne constantă la creșterea presiunii externe. În consecință, $\Delta_r V^0 = \text{const.}$ Din acest motiv, această mărime, $\Delta_r V^0$, poate fi scoasă în fața integralei și deci

$$\ln K_{a(T,p)} - \ln K_{a(T,p_0)} = - \frac{\Delta_r V^0}{RT} (p - p_0) \quad (10.61)$$

În cazul reacției de esterificare (v. aplicația 10.3) variația $\Delta_r V^0 = -0,466 \text{ cm}^3 = -4,66 \cdot 10^{-4} \text{ L}$

Această valoare foarte mică determină ca raportul din (10.61) să aibă o valoare extrem de mică. Într-adevăr,

$$\frac{\Delta_r V^0}{RT} = - \frac{4,66 \cdot 10^{-7}}{8,314 \cdot 373} = -1,50 \cdot 10^{-10} [\text{m}^3 / \text{J}]$$

În acest caz,

$$\ln K_{a(T,p)} \approx \ln K_{a(T,p_0)} \quad (10.62)$$

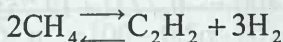
Rezultă că variația presiunii în cazul reacțiilor ce au loc în fază lichidă nu afectează valoarea constantei de echilibru. Mai mult, reacțiile în fază lichidă se realizează, de obicei, la presiunea atmosferică.

Cazul reacțiilor în fază gazoasă

Așa cum am spus, în acord cu (10.26), în cazul reacțiilor ce au loc în fază gazoasă presiunea nu influențează valoarea constantei de echilibru $K_{f(T,p_0)}$. Deci, derivînd (10.26) în raport cu p la $T = \text{const.}$, avem:

$$\left(\frac{\partial A^0}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln K_{f(T,p_0)}}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (10.63)$$

Din punct de vedere calitativ, condiția (10.63) este ușor de explicat. De exemplu, să considerăm reacția:



Reacția are loc la $p \leq 1 \text{ atm}$, când $\gamma_i = 1$. Constanta de echilibru exprimată în funcție de presiuni parțiale este:

$$K_{p(T,p_0)} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_2} p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4}^2} \left(\frac{1}{p_0} \right)^{\sum v_i}$$

Presiunea totală se poate modifica, la $V = \text{const.}$, fie prin introducerea unui gaz inert, fie prin introducerea unuia dintre participanții la reacție. În ambele cazuri, conform ecuației $p_i = x_i p$, crește presiunea parțială a fiecărui component i , astfel că raportul rămâne constant.

Analiza cantitativă a condiției (10.63) o vom realiza în cele ce urmează. În acest sens, vom lua în considerație ecuațiile (10.34 și (10.36) din care se obține:

$$K_{f(T,p_0)} = K_{\gamma(T,p)} K_{x(T,p)} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i}$$

Logaritmînd această ecuație, obținem:

$$\ln K_{f(T,p_0)} = \ln K_{\gamma(T,p)} + \ln K_{x(T,p)} + \sum v_i \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (10.64)$$

Derivăm (10.64) în raport cu p la $T = \text{const.}$ și impunem condiția (10.63):

$$\left(\frac{\partial \ln K_{f(T,p_0)}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_{\gamma(T,p)}}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln K_{x(T,p)}}{\partial p} \right)_T + \sum v_i \frac{1}{p} = 0 \quad (10.65)$$

Această ecuație se integrează după cum urmează:

$$\int_{K_{\gamma(T,p_0)}}^{K_{\gamma(T,p)}} d \ln K_{\gamma(T,p)} + \int_{K_{x(T,p_0)}}^{K_{x(T,p)}} d \ln K_{x(T,p)} = - \sum v_i \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} \quad (10.66)$$

de unde, în acord cu (10.65), avem:

$$\ln \frac{K_{\gamma(T,p)}}{K_{\gamma(T,p_0)}} + \ln \frac{K_{x(T,p)}}{K_{x(T,p_0)}} + \sum v_i \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = 0 \quad (10.67)$$

Trebuie să subliniem că deși $K_{f(T,p_0)}$ nu este influențată de presiune, așa cum se observă din (10.30) și din (10.67), constantele $K_{\gamma(T,p)}$ și $K_{x(T,p)}$ depind de presiune, dar acestea variază astfel încît (10.67) să fie nulă. Vom verifica această egalitate cu ajutorul datelor de la aplicația 10.5:

$$K_{\gamma(673,400 \text{ atm})} = 0,462; K_{\gamma(673,1 \text{ atm})} \approx 1; \sum v_i = -2$$

$$K_{x(673,400 \text{ atm})} = 71,342; K_{x(673,1 \text{ atm})} = 2,06 \cdot 10^{-4}; p = 400 \text{ atm}$$

Înlocuind aceste valori în (10.67), obținem:

$$\ln \frac{0,462}{1} + \ln \frac{71,342}{2,06 \cdot 10^{-4}} - 2 \ln 400 = -0,7721 + 12,7551 - 11,9829 = 0$$

Deci, egalitatea (10.67) a fost verificată. Rezultatul demonstrează indubitabil că presiunea nu influențează valoarea constantei termodinamice de echilibru, K_f , dar influențează constantele K_x și K_p , însă, așa cum am subliniat, acestea nu sînt constante termodinamice de echilibru.

10.1.9 Influența gazului inert asupra echilibrului

Gazul inert dintr-un amestec reactant nu influențează constanta de echilibru, $K_{f(T,p_0)}$ dar influențează avansarea reacției sau gradul de conversie a componentului limitativ, prin modificarea compoziției amestecului. Într-adevăr, din expresia fracției molare:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i + n_{\text{inert}}} = \frac{c_i}{\sum c_i + c_{\text{inert}}} \quad (10.68)$$

rezultă că prezența gazului inert afectează fracția molară a componentului i .

Aplicația 10.9

Obținerea trioxidului de sulf conform reacției $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

se realizează la $T=650\text{K}$ și $p=1 \text{ atm}$. Dacă $K_{x(T,p)} = 4,52$, să se calculeze gradul de conversie a SO_2 la SO_3 și compoziția în procente volumetrice a amestecului la echilibru, dacă amestecul inițial are compoziția în procente volumetrice:

- 20% SO_2 și 80% O_2 ;
- 20% SO_2 , 40% O_2 și 40% N_2 .

Rezolvare

În cazul gazelor perfecte compoziția exprimată în procente volumetrice este identică cu compoziția în procente molare.

În acord cu reacția și cu datele de mai sus rezultă că SO_2 este componentul limitativ în ambele cazuri.

a) La echilibru conform cu tabelul 10.1, avem:

$$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{OSO}_2} - \frac{1 \cdot \alpha \cdot n_{\text{OSO}_2}}{1} = 20 - \alpha \cdot 20$$

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{OO}_2} - \frac{0,5 \cdot \alpha \cdot n_{\text{OSO}_2}}{1} = 80 - 0,5 \cdot \alpha \cdot 20$$

$$n_{\text{SO}_3} = 0 + \frac{\alpha \cdot n_{\text{OSO}_2}}{1} = \alpha \cdot 20$$

$$\sum n_i = 100 - 0,5\alpha \cdot 20 = 20(5 - 0,5\alpha)$$

$$x_{\text{SO}_2} = \frac{1 - \alpha}{5 - 0,5\alpha}; x_{\text{O}_2} = \frac{4 - 0,5\alpha}{5 - 0,5\alpha}; x_{\text{SO}_3} = \frac{\alpha}{5 - 0,5\alpha}$$

Înlocuind acestea în expresia constantei de echilibru, obținem:

$$K_x = \frac{x_{\text{SO}_3}}{x_{\text{SO}_2} x_{\text{O}_2}^{0,5}} = \frac{\alpha}{(1 - \alpha) \left(\frac{4 - 0,5\alpha}{5 - 0,5\alpha} \right)^{0,5}} = 4,52$$

de unde

$$\alpha = 0,8 \text{ iar } \xi = 16$$

La echilibru, amestecul conține $n_{\text{SO}_2} = 4$; $n_{\text{O}_2} = 72$ și $n_{\text{SO}_3} = 16$. Compoziția în procente volumetrice este:

$$\text{SO}_2 = 4,34\%; \text{O}_2 = 78,26\% \text{ și } \text{SO}_3 = 17,39\%$$

b) La echilibru:

$$n_{\text{SO}_2} = 20 - \alpha' \cdot 20$$

$$n_{\text{O}_2} = 40 - 0,5 \cdot \alpha' \cdot 20$$

$$n_{\text{SO}_3} = \alpha' \cdot 20$$

$$n_{\text{N}_2} = 40$$

$$\sum n_i = 100 - 0,5 \cdot \alpha' \cdot 20 = 20(5 - \alpha' \cdot 0,5)$$

Procedînd ca și în cazul a), găsim:

$$K_x = \frac{\alpha'}{(1 - \alpha') \left(\frac{2 - 0,5\alpha'}{5 - 0,5\alpha'} \right)^{0,5}} = 4,52$$

de unde

$$\alpha' = 0,727 \text{ iar } \xi' = 14,54$$

$$n_{\text{SO}_2} = 5,46; n_{\text{O}_2} = 32,73; n_{\text{SO}_3} = 14,54; n_{\text{N}_2} = 40$$

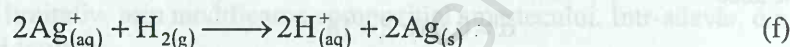
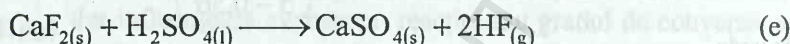
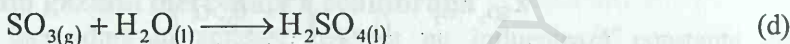
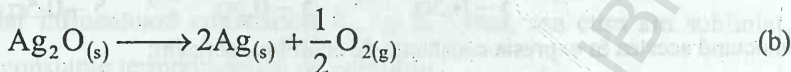
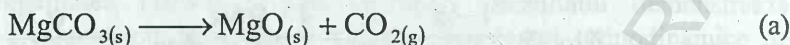
Compoziția:

$$\text{SO}_2 = 5,88\%; \text{O}_2 = 35,29\%; \text{SO}_3 = 15,68\%; \text{N}_2 = 43,13\%$$

Se observă că gradul de conversie a componentului limitativ, SO_2 , și implicit avansarea reacției, scade în prezența gazului inert ($\alpha' < \alpha$; $\xi' < \xi$).

10.1.10 Echilibrul chimic în sisteme eterogene

Multe reacții se desfășoară în condiții eterogene: solid-gaz, solid-lichid, lichid-gaz, solid-lichid-gaz etc. Dăm mai jos câteva exemple de astfel de reacții:



Expresia constantei de echilibru trebuie să conțină atât activitățile substanțelor solide sau lichide cât și fugacitățile gazelor ce participă la reacție:

$$K = \prod (a_i)^{v_i} \prod \left(\frac{f_i}{p_0} \right)^{v_i} \quad (10.69)$$

De exemplu, pentru reacția (e) avem:

$$K = \frac{a_{\text{CaSO}_4} (f_{\text{HF}}/p_0)^2}{a_{\text{CaF}_2} a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (10.70)$$

Evident, activitățile substanțelor solide și lichide pure sînt egale cu unitatea, $a = xy = 1 \cdot 1 = 1$. Dacă reacția se realizează la presiuni joase atunci:

$$f_{\text{HF}} = p_{\text{HF}} = x_{\text{HF}} p$$

și (10.70) ia forma:

$$K = \left(\frac{p_{\text{HF}}}{p_0} \right)^2 = \left(x_{\text{HF}} \frac{p}{p_0} \right)^2; \quad (p = \text{presiunea totală}) \quad (10.71)$$

Pentru reacția (f) constanta de echilibru are expresia:

$$K = \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{(a_{\text{Ag}^+})^2 (f_{\text{H}_2}/p_0)}$$

Toate acestea sînt constante termodinamice de echilibru, adimensionale.

10.1.10a Studiul descompunerii $\text{MeCO}_{3(s)}$

Vom studia în detaliu reacția de descompunere a $\text{CaCO}_{3(s)}$.



Constanta generală de echilibru, în acord cu (10.69), este:

$$K_{a(T)} = \frac{a_{\text{CaCO}_3(s)} \cdot \left(\frac{f_{\text{CO}_2}}{p_0} \right)}{a_{\text{CaO}(s)}}$$

sau

$$K_{p(T)} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0} \quad (10.73)$$

În acord cu (10.36) putem scrie:

$$K_{p(T)} = K_x (p/p_0)^{\sum v_i} = x_{\text{CO}_2} (p/p_0)^1 = (p_{\text{CO}_2}/p_0)$$

De unde,

$$x_{\text{CO}_2} = (p_{\text{CO}_2}/p) \quad (10.74)$$

În (10.74), p_{CO_2} reprezintă presiunea parțială a CO_2 dintr-un amestec iar p este presiunea amestecului la care se realizează reacția de descompunere (10.72).

Dacă descompunerea se desfășoară la presiunea de o atmosferă, $p = p_0 = 1 \text{ atm}$, atunci:

$$x_{\text{CO}_2} = (p_{\text{CO}_2}/p_0) \quad (10.75)$$

și

$$K_{p(T)} = K_{x(T)} = x_{\text{CO}_2} = (p_{\text{CO}_2}/p_0) \quad (10.76)$$

Această ecuație arată că la o temperatură dată, la starea de echilibru, există o singură valoare a constantei de echilibru pentru reacția (10.72).

Dacă descompunerea se realizează în absența altor gaze există două cazuri:

- la presiune constantă, de exemplu la $p = p_0 = 1 \text{ atm}$, dar volum variabil și
- la volum constant, $V = \text{const.}$, dar la presiune variabilă.

a) La presiune constantă, $p = p_0 = 1 \text{ atm}$, $p_{\text{CO}_2} = 0$ ($x_{\text{CO}_2} = 0$) atît timp cît $p_{\text{CO}_2} < p_0$ pentru, $T < T_{\text{desc.}}$. De îndată ce temperatura a atins temperatura de descompunere, $T_{\text{desc.}}$ la care $p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$ descompunerea se realizează în toată masa și $x_{\text{CO}_2} = 1$.

b) La volum constant, descompunerea se realizează într-un recipient vidat. În aceste condiții, descompunerea $\text{CaCO}_3(s)$ se desfășoară chiar la temperaturi mai mici decît cea corespunzătoare la $p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$ și deci presiunea de deasupra masei de CaCO_3 este egală chiar cu p_{CO_2} creată de CO_2 . Pentru fiecare temperatură există p_{CO_2} . La numitorul din ecuația (10.76) în loc de p_0 trebuie să figureze p_{CO_2} și deci $x_{\text{CO}_2} = 1$.

Aceste două cazuri vor fi analizate în detaliu în cele ce urmează.

Mai întâi ne propunem să găsim teoretic temperatura la care $p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$. Temperatura la care $p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$ reprezintă temperatura de descompunere, T_{desc} , iar presiunea corespunzătoare acestei temperaturi se numește presiune de descompunere.

În acest sens vom lua în considerație ecuația (10.54):

$$\ln K_{p(T)} = \ln K_{p(298)} + \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \left(-\Delta_r H_{298}^0 + 298 \sum v_i a_i + \frac{298^2 \sum v_i b_i}{2} \right) + \frac{\sum v_i a_i}{R} \ln \frac{T}{298} + \frac{\sum v_i b_i}{2R} (T - 298)$$

Datele termodinamice sînt:

$$\Delta_f H_{\text{CaCO}_3(298)}^0 = -1211,55 \text{ kJ/mol}; \Delta_f H_{\text{CaO}(298)}^0 = -634,86 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_{\text{CO}_2(298)}^0 = -393,6 \text{ kJ/mol}; C_{\text{mpCaCO}_3(s)}^0 = 82,36 + 4,97 \cdot 10^{-2} (\text{J/mol} \cdot \text{K})$$

$$C_{\text{mpCaO}(s)}^0 = 41,85 + 2,02 \cdot 10^{-2} T; C_{\text{mpCO}_2}^0 = 28,66 + 3,57 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f H_{i(298)}^0 = +1,831 \cdot 10^3 \text{ kJ}; \sum v_i a_i = -11,84;$$

$$\sum v_i b_i = +6,11 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta_f G_{\text{CaCO}_3(298)}^0 = -1133,3 \text{ kJ/mol}; \Delta_f G_{\text{CaO}(298)}^0 = -603,89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G_{\text{CO}_2(298)}^0 = -394,47 \text{ kJ/mol}.$$

De unde,

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum v_i \Delta_f G_{i(298)}^0 = +1,349 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$

Din ecuația:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K_{p(298)} \Rightarrow K_{p(298)} = 2,25 \cdot 10^{-24}.$$

Introducînd toate aceste valori în ecuația (10.54) obținem:

$$\ln K_{p(T)} = 28,768 - \frac{22412,80}{T} - 1,4253 \ln T + 3,729 \cdot 10^{-24} T \quad (10.77)$$

Pentru diferite temperaturi avem:

T (K)	973	1073	1123	1173	1200
K_p	0,0245	0,19	0,47	1,013	1,6
p_{CO_2} (atm)	0,0245	0,19	0,47	1,013	1,6

Ecuația de mai sus se anulează pentru $T \cong 1171,4 \text{ K}$, cînd $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$.

Temperatura corespunzătoare se numește temperatura de descompunere T_{desc} . La $T = 1173 \text{ K}$ corespunde presiunea de descompunere, $p_{\text{CO}_2} = 1,013 \text{ atm}$.

Studiul experimental al descompunerii unei substanțe solide, rezultând cel puțin un produs gazos, se face, așa cum s-a spus, la $p = \text{constant}$ și volum variabil sau la $V = \text{constant}$ și presiune variabilă.

Cazul $p = \text{const.}$ și volum variabil

Vom considera un cilindru prevăzut cu un piston mobil în interiorul căruia se introduce o masă de $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Asupra pistonului "fără greutate" acționează presiunea atmosferică. La ridicarea temperaturii, chiar dacă teoretic se descompune CaCO_3 , așa cum arată datele din tabel, deoarece $p_0 = 1 \text{ atm} > p_{\text{CO}_2}$, CO_2 format reacționează cu $\text{CaO}(\text{s})$ și reformează $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Astfel că, la orice temperatură $T < 1171,4 \text{ K}$ și $p_0 = 1 \text{ atm}$, practic se poate considera că CaCO_3 nu se descompune.

De îndată ce temperatura a atins valoarea $T_{\text{desc}} = 1171,4 \text{ K}$, CaCO_3 se descompune deoarece $p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$.

Descompunerile reversibile (S - G) la $p = \text{const.}$ sînt analoge cu echilibrele de sublimare (S - G) sau de vaporizare (L - G). Așa cum s-a definit temperatura normală de fierbere, la $p_0 = 1 \text{ atm}$, la fel se poate defini temperatura normală de descompunere, sau de disociere, a unei substanțe solide la $p_0 = 1 \text{ atm}$.

Temperatura normală de descompunere este temperatura la care presiunea gazului rezultat este egală cu presiunea atmosferică.

În cazul nostru concret, la $T_{\text{desc}} = 1171,4 \text{ K} \Rightarrow p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$. În aceste condiții, se realizează un echilibru între $\text{CaCO}_3(\text{s})$ nedescompus și $\text{CaO}(\text{s})$ și $\text{CO}_2(\text{g})$ rezultați. Viteza de descompunere este egală și de semn contrar cu viteza de recombinare.

Dacă creștem presiunea prin mișcarea pistonului în jos, atunci noi cantități de $\text{CO}_2(\text{g})$ reacționează cu $\text{CaO}(\text{s})$ (v.reacția 10.72). Pe această cale presiunea din interiorul cilindrului scade iarăși pînă la $p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$.

Dimpotrivă, dacă tragem pistonul în sus presiunea scade și noi cantități de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se descompun pînă cînd iarăși, $p_{\text{CO}_2} = p_0 = 1 \text{ atm}$. Toate aceste procese s-au realizat la $T = \text{const.}$ De asemenea, dacă se injectează CO_2 și pistonul se menține fix, CO_2 injectat se combină cu CaO pînă cînd presiunea scade la $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$. La $T > T_{\text{desc}} = 1171,4 \text{ K} \Rightarrow K_p = (p_{\text{CO}_2} / p_0) > 1$.

Deoarece $p_{\text{CO}_2} > p_0 = 1 \text{ atm}$ tot CaCO_3 se descompune. Din acest moment, crescînd în continuare temperatura, volumul crește liniar cu aceasta în acord cu ecuația izobarei $V/T = V_0/T_0$.

Cazul $V = \text{const.}$ și presiune variabilă

O masă de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ se introduce într-un recipient vidat de volum, V . Masa de CaCO_3 și volumul se aleg astfel ca la temperatura de descompunere, $T_{\text{desc.}} = 1171,4 \text{ K}$, presiunea realizată de CO_2 să fie $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ și să mai rămînă $\text{CaCO}_3(\text{s})$ în echilibru cu $\text{CaO}(\text{s})$ și $\text{CO}_2(\text{s})$.

Plecînd de la temperaturi mai joase decît cea normală de descompunere, $T_{desc.} = 1171,4K$, la fiecare temperatură corespunde o presiune, p_{CO_2} ce poate fi măsurată experimental cu suficientă precizie dar și calculată teoretic (vezi tabelul).

Experimental și teoretic s-a găsit că și la $V = ct.$, la $T_{desc.} = 1171,4K$, presiunea creată în recipient de CO_2 este $p_{CO_2} = 1,0atm$ dacă volumul și masa de $CaCO_3$ au fost astfel alese încît în aceste condiții să mai rămînă $CaCO_3(s)$ în echilibru cu $CaO(s)$ și CO_2 .

Crescînd temperatura, evident, se poate ajunge la situația cînd toată cantitatea de $CaCO_3(s)$ s-a descompus.

La orice temperatură se poate determina numărul de moli de $CaCO_3(s)$ în echilibru cu $CaO(s)$ și $CO_2(g)$ deoarece recipientul este închis. Pentru CO_2 din recipient avem:

$$p_{CO_2} \cdot V = n_{CO_2} \cdot RT \Rightarrow p_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{V} RT = \frac{n_{CaCO_3(desc)}}{V} \cdot RT \quad (10.78)$$

Din această ecuație se poate calcula $n_{CaCO_3(desc)}$ iar din (10.77) se poate calcula temperatura la care întreaga cantitate de $CaCO_3$ s-a descompus. Dacă n_{0CaCO_3} este numărul de moli inițiali avem:

$$p_{CO_2(T)} \cdot V = n_{0CaCO_3} \cdot RT \quad (10.79)$$

Ecuația (10.79) este o ecuație transcendentă deoarece nu se cunoaște nici p_{CO_2} și nici T . Din (10.79) avem:

$$\frac{p_{CO_2(T)}}{T} = \frac{n_{0CaCO_3} \cdot R}{V} \quad (10.80)$$

De exemplu, dacă $n_{0CaCO_3} = 20moli$ și $V = 1m^3$ avem:

$$\frac{p_{CO_2(T)}}{T} = \frac{20 \cdot 8,314}{1m^3} = 166,28 \quad (10.81)$$

Calculînd $p_{CO_2(T)}$ cu ajutorul ecuației (10.81) pentru diferite temperaturi, pe cale grafică se determină că în aceste condiții, la $T = 1217,8K$ și $V = 1m^3$, se descompune întreaga cantitate de $20moli$ $CaCO_3$. Presiunea creată de $CO_2(g)$ este:

$$p_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} \cdot RT}{V} = \frac{20 \cdot 8,314 \cdot 1217,8}{1} = 2,0236 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2} = 2,0atm.$$

Încălzind recipientul în continuare p_{CO_2} crește în acord cu izocora.

Experimental, s-a constatat că temperatura de descompunere a unor amestecuri de carbonați este mai mică decît cea a componentilor puri, la aceeași presiune exterioară. Fenomenul este identic cu cel al scăderii temperaturii de fierbere a două lichide total nemiscibile (v.fig.9.37). Astfel, temperatura de

descompunere a dolomitei, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, este mai mică decât temperatura oricărui dintre carbonatii puri.

Aplicația 10.10

Într-un recipient de 1m^3 vidat se introduc 2Kg $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Să se calculeze n_{CO_2} , $n_{\text{CaO}(\text{s})}$,

$n_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ și temperatura la care presiunea CO_2 din recipient este, $p_{\text{CO}_2} = 1,013$ atm.

Rezolvare

Se calculează K_p din ecuația:

$$K_p = (p_{\text{CO}_2} / p_0) = \frac{1,013}{1} = 1,013$$

Valoarea lui K_p se introduce în (10.37) și se dau valori lui T până se anulează această ecuație. Se găsește $T = 1173\text{K}$. Luând în considerație (10.38):

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{p_0} \right) = c_{\text{CO}_2} \left(\frac{RT}{p_0} \right), \text{ avem:}$$

$$c_{\text{CO}_2} = \frac{K_p \cdot p_0}{RT} = \frac{1,013 \cdot 1,013 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 1173} = 10,52 \frac{\text{mol}}{\text{lm}^3} = c_{\text{CaO}}$$

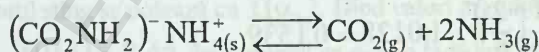
$$c_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{CaCO}_3} - n_{\text{CO}_2}}{\text{lm}^3} = \frac{2000\text{g}}{100\text{g}} - 10,52 = 9,48 \frac{\text{moli}}{\text{lm}^3}$$

Sau se poate utiliza ecuația (10.78):

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot V}{RT} \Rightarrow c_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{RT} = \frac{1,013 \cdot 1,013 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 1173} = 10,52$$

Aplicația 10.11

Într-un vas vidat de volum $V = 1\text{L}$, s-au introdus 2g de carbamat solid. La 82°C , s-a atins starea de echilibru a reacției de descompunere:



Dacă la starea de echilibru gradul de descompunere a carbamatului este $\alpha = 0,452$, se cere:

- presiunea totală de echilibru;
- constanta de echilibru;
- cantitatea de carbamat rămasă nedescompusă la starea de echilibru.

La starea de echilibru, în vas se mai introduc $0,33\text{gCO}_{2(\text{g})}$.

- în ce sens se deplasează echilibrul?
- compoziția, în procente molare, a amestecului din vasul de reacție, în noile condiții.

Rezolvare:

a) Numărul inițial de moli de carbamat este dat de:

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{2}{78} = 2,564 \cdot 10^{-2} \text{ moli}$$

Numărul de moli de carbamat descompus este:

$$n_d = \alpha n_0 = 0,452 \cdot 2,564 \cdot 10^{-2} = 1,159 \cdot 10^{-2} \text{ moli}$$

Conform stoechiometriei reacției, numărul de moli în stare gazoasă, la echilibru, este

$$n_g = 3n_d = 3,477 \cdot 10^{-2} \text{ moli}$$

Din ecuația termică de stare a gazului perfect,

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

înlocuind valorile numerice rezultă presiunea:

$$p = \frac{3,477 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \cdot 355}{10^{-3}} = 1,0262 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1,0128 \text{ atm}$$

b) Constanta de echilibru are expresia:

$$K = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0} \right) \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_0} \right)^2 = x_{\text{CO}_2} x_{\text{NH}_3}^2 \left(\frac{p}{p_0} \right)^3 \quad (1)$$

unde p_0 este presiunea de referință, de o atmosferă.

Cantitățile de compuși gazoși, inițial și la starea de echilibru, sînt:

	CO ₂	NH ₃
Inițial	0	0
la echilibru	$n_0 \alpha$	$2n_0 \alpha$

Fracțiile molare în faza gazoasă la echilibru au valorile:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_0 \alpha}{3n_0 \alpha} = \frac{1}{3}; \quad x_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3}$$

Înlocuind aceste valori în constanta de echilibru se obține:

$$K = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{3} \right)^2 \cdot 1,0128 = 0,1539$$

c) Cantitatea de carbamat rămas nedescompus este

$$n_{nd} = n_0 (1 - \alpha) = 0,01405 \text{ moli}$$

d) În reactor se mai introduc:

$$m_{in} = 0,33 \text{ g CO}_2 \Rightarrow n_{in} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ moli CO}_2$$

1) Echilibrul se va deplasa spre stînga.

3) Din n_{in} moli CO₂ introduși, o fracțiune α_1 trece în carbamat, iar $n_{in} (1 - \alpha_1)$ rămîn în fază gazoasă. Conform stoechiometriei, fracțiunea care trece în carbamat va consuma

$2n_{in}\alpha_1$ moli de amoniac. Tabelul 10.4 prezintă cantitățile de substanță existente în reactor la echilibru, înainte și după introducerea CO_2 suplimentar.

Tabelul 10.4

	carbamat	CO_2	NH_3
Echilibrul 1	$n_0(1-\alpha)$	$n_0\alpha$	$2n_0\alpha$
Echilibrul 2	$n_0(1-\alpha) + n_{in}\alpha_1$	$n_0\alpha + n_{in}(1-\alpha_1)$	$2n_0\alpha - 2n_{in}\alpha_1$

La echilibrul 2, numărul de moli în stare gazoasă

$$n'_g = 3n_0\alpha + n_{in}(1-3\alpha_1)$$

Înlocuind ecuația termică de stare a gazului perfect,

$$p'V = n'_g RT \Rightarrow p' = \frac{n'_g RT}{V}$$

rezultă:

$$p' = \frac{[3n_0\alpha + n_{in}(1-3\alpha_1)]RT}{V} \quad (2)$$

Fracțiile molare sînt:

$$x'_{CO_2} = \frac{n_0\alpha + n_{in}(1-\alpha_1)}{3n_0\alpha + n_{in}(1-3\alpha_1)} \quad (3)$$

$$x'_{NH_3} = \frac{2n_0\alpha - 2n_{in}\alpha_1}{3n_0\alpha + n_{in}(1-3\alpha_1)} \quad (4)$$

Înlocuind (2)-(4) în expresia constantei de echilibru rezultă:

$$K' = K = [n_0\alpha + n_{in}(1-\alpha_1)][2n_0\alpha - 2n_{in}\alpha_1]^2 \left(\frac{RT}{p_0 V} \right)^3$$

Introducînd valorile numerice rezultă ecuația în α_1 :

$$1,687\alpha_1^3 - 9,51\alpha_1^2 + 17,3\alpha_1 - 4,033 = 0 \quad (5)$$

Funcția din membrul stîng se notează cu $f(\alpha_1)$. Dînd valori argumentului, se obține:

$f(0) = -4,033$, $f(0,5) = 2,45$ deci ecuația va avea o rădăcină în acest interval.

$f(0,25) = -0,276 \Rightarrow$ soluția este în intervalul (0,25; 0,3). Pentru $x = 0,275$, $f = 0,04$.

Rezultă că $\alpha_1 \approx 0,275$.

Înlocuind această valoare în (3), se obțin: $x'_{CO_2} = 0,472$ și $x'_{NH_3} = 0,528$.

Aplicația 10.12

Reacția dintre hemoglobina (Hb) și oxigenul dizolvat în sînge



este exotermă.

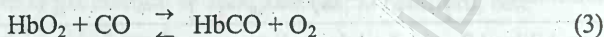
1. Cum se deplasează echilibrul în următoarele cazuri:

a) temperatura crește, b) altitudinea crește.

2. Hemoglobina fixează CO în acord cu reacția:



Știind că constantele de echilibru ale reacțiilor (1) și (2) sînt, respectiv, $K_1 = 0,9$ și $K_2 = 225$, să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția:



Luînd în considerație valoarea acestei constante să se indice ce consecințe majore are aceasta reacție.

3. Presupunînd că un mediu conține CO cu presiunea parțială, $p_{\text{CO}} = 10^{-3}$ atm și O_2 cu presiunea parțială, $p_{\text{O}_2} = 0,21$ atm, să se găsească procente molare de oxihemoglobina,

HbO_2 și carboxihemoglobina, HbCO , în sângele unei persoane care a respirat timp îndelungat în acest mediu. Se va admite ca solubilitățile gazelor CO și O_2 în sânge sînt egale.

4. Cunoscînd că pragul de intoxicare gravă prin inhalare de CO este atins cînd raportul Hb/HbO_2 în sânge este de $7,0 \times 10^{-2}$, să se calculeze presiunea parțială maximă permisă a CO în aer pentru a evita intoxicarea.

Rezolvare

1. Deoarece $\Delta_r H < 0$ cu ridicarea temperaturii echilibrul se deplasează spre stînga.

Cu creșterea altitudinii scade presiunea atmosferică și O_2 din hemoglobină se eliberează.

2. Constantele de echilibru pentru reacțiile (1), (2) și (3) sînt:

$$K_1 = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}] \cdot (p_{\text{O}_2} / p_0)} \quad (1) \quad K_2 = \frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}] \cdot (p_{\text{CO}} / p_0)} \quad (2)$$

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{HbCO}] \cdot (p_{\text{O}_2} / p_0)}{[\text{HbO}_2] \cdot (p_{\text{CO}} / p_0)} = \frac{225}{0,9} = 250 \quad (3)$$

3. Frațiile molare ale HbCO și HbO_2 sînt:

$$x = \frac{[\text{HbCO}]}{[\text{HbCO}] + [\text{HbO}_2]} \quad y = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{HbCO}] + [\text{HbO}_2]} \quad (4)$$

Introducem (4) în (3) și obținem:

$$K_3 = \frac{x}{y} \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}}} = 250 \Rightarrow \frac{x}{y} = 1,19 \quad (5)$$

În plus mai avem ecuația

$$x + y = 1 \quad (6)$$

Din (5) și (6) $\Rightarrow x = 0,544$ și $y = 0,456$

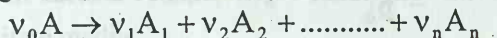
sau în procente molare: $[\text{HbCO}] = 54,4\%$ și $[\text{HbO}_2] = 45,6\%$

$$4. K_3 = \frac{[\text{HbCO}] \cdot p_{\text{O}_2}}{[\text{HbO}_2] \cdot p_{\text{CO}}} \Rightarrow 250 = \frac{0,21}{p_{\text{CO}}} \cdot 7 \cdot 10^2 \Rightarrow p_{\text{CO}} = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$$

476

Aplicația 10.13

O substanță gazoasă, A, prin încălzire într-un vas închis, se descompune ireversibil în produse gazoase, în acord cu reacția:



Se cere:

- Expresia gradului de disociere, α , în funcție de presiunea inițială, p_0 , presiunea la un moment dat t , p_t , și presiunea finală, p_f .
- valoarea lui α dacă $p_0 = 5,0 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$, $p_t = 1,5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ și $p_f = 2,25 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Rezolvare

Considerăm că inițial avem n_{0A} moli de gaz A ce creează presiunea p_0 și deci

$$p_0 V = n_{0A} RT \quad (1)$$

La orice moment dat avem:

$$n_A = n_{0A} - v_0 \xi = n_{0A} - v_0 \frac{\alpha \cdot n_{0A}}{v_0} = n_{0A} - \alpha \cdot n_{0A}$$

$$n_{A_1} = v_1 \xi = v_1 \frac{\alpha \cdot n_{0A}}{v_0}$$

$\vdots$

$$n_{A_n} = v_n \xi = v_n \frac{\alpha \cdot n_{0A}}{v_0}$$

$$\sum n_i = \frac{n_{0A}}{v_0} (v_0 + \alpha \Delta v) \text{ cu } \Delta v = (\sum v_i - v_0)$$

La momentul t , cînd presiunea totală a amestecului gazos este p_t , avem:

$$p_t V = \frac{n_{0A}}{v_0} (v_0 + \alpha \Delta v) RT \quad (2)$$

La final cînd $\alpha = 1$:

$$p_f V = \frac{n_{0A}}{v_0} (v_0 + \Delta v) RT \quad (3)$$

Expresia lui V din (1) se introduce în (2) și obținem:

$$p_t \frac{n_{0A} RT}{p_0} = \frac{n_{0A}}{v_0} (v_0 + \alpha \Delta v) RT$$

sau

$$\frac{p_t}{p_0} = \frac{(v_0 + \alpha \Delta v)}{v_0} \Rightarrow \alpha = \frac{v_0 (p_t - p_0)}{p_0 \Delta v} \quad (4)$$

În (4) nu se cunoaște Δv .

Această mărime, Δv , se calculează înlocuind expresia lui V din (1) în (3), pentru care $\alpha = 1$, și avem:

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{v_0 + \Delta v}{v_0} \Rightarrow \Delta v = \frac{v_0(p_f - p_0)}{p_0} \quad (5)$$

Cu (5), din (4) obținem:

$$\alpha = \frac{p_t - p_0}{p_f - p_0} \quad (6)$$

Aceasta este expresia gradului de disociere în funcție de presiunea inițială p_0 , presiunea la orice moment dat t , p_t și presiunea finală, p_f , cînd s-ar găsi numai produși, dacă $\alpha = 1$.

$$b) \quad \alpha = \frac{p_t - p_0}{p_f - p_0} = \frac{1,5 \cdot 10^5 - 5,0 \cdot 10^4}{2,25 \cdot 10^5 - 5,0 \cdot 10^4} \left[\frac{\text{N/m}^2}{\text{N/m}^2} \right] = 0,57$$

10.1.11 Echilibrul electrolit greu solubil-soluție

10.1.11a Produsul de solubilitate

Un alt exemplu de echilibru chimic eterogen este disocierea unui compus ionic greu solubil (săruri sau baze) într-un solvent. Ca solvent, cel mai des întâlnit este apa.

Considerăm o sare de tipul $A_{v+}B_{v-}$, care în prezența apei disociază conform reacției (v. 9.10):



unde z^+ și z^- reprezintă valența cationului, respectiv a anionului. La echilibru:

$$K_a = \frac{(a_{z^+})^{v_+} (a_{z^-})^{v_-}}{(a_{A_{v+}B_{v-}})_s} \quad (10.82)$$

Deoarece activitatea sării pure solide este egală cu unitatea, $(a_{A_{v+}B_{v-}})_s = 1$, (10.82) devine:

$$K_a = (a_{z^+})^{v_+} (a_{z^-})^{v_-} \quad (10.83)$$

Sarea fiind greu solubilă, concentrațiile speciilor încărcate sînt mici și, în acest caz, activitățile sînt înlocuite cu concentrațiile molale, m_i , înmulțite cu coeficienții de activitate, γ_i :

$$K_a = \left(\frac{m_{A^{z+}}}{m_0} \right)^{v_+} \left(\frac{m_{B^{z-}}}{m_0} \right)^{v_-} (\gamma_{A^{z+}})^{v_+} (\gamma_{B^{z-}})^{v_-} =$$

$$= (m_{A^{z+}})^{v+} (m_{B^{z-}})^{v-} \left(\frac{1}{m_0} \right)^{(v_+ + v_-)} (\gamma_{\pm})^{(v_+ + v_-)} \quad (10.84)$$

În această ecuație, $m_0 = 1 \text{ mol/kg}$ solvent și $\gamma_{\pm}$ reprezintă coeficientul de activitate mediu.

La concentrații foarte mici de ioni și când solventul este apa, concentrațiile molale, m_i (moli/1 kg solvent) sînt aproximativ egale cu concentrațiile molare, c_i (moli/1 soluție), și din (10.84) rezultă:

$$K_s = (c_{A^{z+}})^{v+} (c_{B^{z-}})^{v-} \quad (10.85)$$

Expresia (10.85) reprezintă produsul de solubilitate a compusului ionic respectiv, sau constanta de solubilitate.

Din (10.84) și (10.85) se obține o relație între K_a și K_s :

$$K_a = K_s \frac{\gamma_{\pm}^{(v_+ + v_-)}}{m_0^{(v_+ + v_-)}} \quad (10.86)$$

În cazul soluțiilor de electroliți, $\gamma_{\pm}$ scade cu creșterea concentrației soluției. Din acest motiv, în prezența unui electrolit străin, solubilitatea unui electrolit crește, adică K_s crește, deoarece $K_a = \text{const.}$

Din (10.86) obținem:

$$K_s = K_a \frac{(m_0)^{(v_+ + v_-)}}{\gamma_{\pm}^{(v_+ + v_-)}} \quad (10.87)$$

Se poate defini produsul de solubilitate, K_s^0 , pentru o soluție ideală, ca fiind:

$$K_s^0 = K_a (m_0)^{(v_+ + v_-)} \quad (10.88)$$

Înlocuind (10.88) în (10.87), obținem:

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_{\pm}^{(v_+ + v_-)}} \quad (10.89)$$

După logaritmare, (10.89) devine:

$$\ln K_s = \ln K_s^0 - (v_+ + v_-) \ln \gamma_{\pm} \quad (10.90)$$

Coeficientul mediu de activitate, $\gamma_{\pm}$, depinde de tăria ionică, J , a soluției (v.9.10.4.2). În acord cu teoria lui Debye-Hückel, valabilă la diluții mari (concentrații mici) avem (9.405):

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{\frac{J}{m_0}}$$

Cu (9.405), ecuația (10.90) ia forma:

$$\ln K_s = \ln K_s^0 + (v_+ + v_-) z_+ z_- |A| \sqrt{\frac{J}{m_0}} \quad (10.91)$$

unde $A=1,178$ la $T=298K$, dacă solventul este apa. În acord cu (9.402):

$$J = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

și reprezintă, așa cum știm, tăria ionică. Observăm că produsul de solubilitate K_s , sau, în general, orice constantă de disociere, K_d , depinde de tăria ionică a soluției.

Din acest motiv, când se indică constanta K_s sau K_d , trebuie să se precizeze și tăria ionică J a soluției. Pentru a determina K_s^0 sau K_d^0 , se reprezintă $\ln K_s = f(\sqrt{J})$ și dreapta obținută se extrapolează pentru $\sqrt{J} \rightarrow 0$. Ordonata la origine reprezintă chiar K_s^0 (v. aplicația 10.16).

Ecuția (10.91) este extrem de importantă deoarece se poate calcula produsul de solubilitate K_s a priori, din energii Gibbs de formare ale ionilor și compușilor ionici puri, conform ecuației:

$$\Delta_r G_{T,p}^0 = -RT \ln K_s^0 \quad (10.92)$$

unde

$$\Delta_r G_{T,p}^0 = (v_+ \Delta_f G_{A^{z+}}^0 + v_- \Delta_f G_{B^{z-}}^0) - \Delta_f G_{A_{v_+} B_{v_-}}^0 \quad (\text{v. apl. 10.16}) \quad (10.93)$$

Dacă în compusul ionic, $A_{v_+} B_{v_-}$, $v_+ = v_- = 1$, atunci concentrațiile cationilor sînt egale cu cele ale anionilor:

$$c_{A^{z+}} = c_{B^{z-}} = c$$

Pe de altă parte, concentrația unei soluții saturate este egală cu solubilitatea solvitului (v. echilibrul de dizolvare, 9.8.1). În acest caz, (10.85) devine:

$$K_s = c_{A^{z+}} c_{B^{z-}} = c^2 = S^2 \quad (10.94)$$

În (10.94), S reprezintă solubilitatea compusului în apă (mol/l). Din (10.94) se obține, pentru acest caz particular:

$$S = \sqrt{K_s} \quad (10.95)$$

10.1.11 b Influența ionului comun asupra solubilității

Solubilitatea, S , a unui electrolit greu solubil este mult influențată de adaosul altui electrolit dacă are un ion comun cu primul. De exemplu, dacă în soluția saturată de $AgCl$ (soluția conține numai Ag^+ și Cl^-) se adaugă $NaCl$, atunci precipită o parte din $AgCl$. Același efect de precipitare există dacă în soluția de $AgCl$ se adaugă $AgNO_3$. Rezultă că solubilitatea unui electrolit se micșorează în prezența unui ion comun.

În continuare, ne propunem să studiem efectul scăderii solubilității unui electrolit în prezența unui ion comun. În acest scop, considerăm o soluție saturată de electrolit de tipul $A^{z+}B^{z-}$ de volum V_1 și de concentrație $c_1 = S = \sqrt{K_s}$.

Peste această soluție se adaugă V_2 soluție electrolit $A^{z+}C^{z-}$ în care concentrația ionului comun este $c_2 = [A^{z+}]$.

În funcție de concentrația soluției electrolitului $A^{z+}C^{z-}$, pot apărea următoarele situații:

- apariția unui precipitat de electrolit $A^{z+}B^{z-}$ (sau a unei noi cantități)
- diluarea soluției, dacă nu există precipitat, sau dizolvarea unei părți din precipitatul inițial.

După amestecarea celor două soluții de volume V_1 și V_2 , numărul total de moli A^{z+} este:

$$n_{A^{z+}} = c_1 V_1 + c_2 V_2$$

Considerînd că soluția are o comportare ideală cînd $\bar{V}_i \approx V_{mi}^0$ rezultă că, după amestecare, volumul total este, $V = V_1 + V_2$. Cu această supoziție și luînd în considerație că $c_1 = \sqrt{K_s}$, concentrația ionului comun A^{z+} după amestecare este:

$$c_{A^{z+}} = \frac{\sqrt{K_s} V_1 + c_2 V_2}{V_1 + V_2} \quad (10.96)$$

iar a ionului B^{z-} din electrolitul $A^{z+}B^{z-}$ după amestecare este dat de:

$$c_{B^{z-}} = \frac{\sqrt{K_s} V_1}{V_1 + V_2} \quad (10.97)$$

În (10.97), $\sqrt{K_s} = c_1 =$ concentrația ionului B^{z-} , înainte de amestecare.

- Dacă, după amestecare, produsul $c_{A^{z+}} c_{B^{z-}} > K_s$, o parte din speciile A^{z+} și B^{z-} vor trece din faza lichidă în faza solidă, adică vor precipita, pînă cînd se atinge o nouă stare de echilibru care respectă ecuația (10.85):

$$(c_{A^{z+}})_{eq} (c_{B^{z-}})_{eq} = K_s$$

Notăm cu a numărul de mol/L de precipitat, $A^{z+}B^{z-}$, ce a apărut după adăugarea a $V_2 L$ soluție. La echilibru avem:

$$(c_{z+})_{eq} = (c_{A^{z+}} - a) \text{ și } (c_{B^{z-}})_{eq} = (c_{B^{z-}} - a)$$

Înlocuind aceste valori în (10.85), obținem (10.85)':

$$K_s = (c_{A^{z+}} - a)(c_{B^{z-}} - a)$$

de unde

$$a_{12} = \left(\frac{c_{A^{z+}} + c_{B^{z-}}}{2} \right) \pm \frac{\sqrt{(c_{A^{z+}} - c_{B^{z-}})^2 + 4K_s}}{2} \quad (10.98)$$

Soluția pozitivă a acestei ecuații $0 < a_1 < c_{A^{z+}}$ reprezintă tocmai cantitatea, în mol/L, de precipitat nou apărut. Evident, concentrațiile din (10.98) se calculează din (10.96), respectiv (10.97).

b) dacă, după amestecare, produsul $c_{A^{z+}} c_{B^{z-}} < K_s$, soluția se diluează sau o parte din precipitatul existent se dizolvă. Cantitatea dizolvată este dată de soluția negativă a ecuației (10.98). Desigur, se poate introduce cel de-al doilea electrolit, $A^{z+} C^{z-}$, în stare solidă. Dacă n_2 moli electrolit $A^{z+} C^{z-}$ se introduc în V_1 litri soluție, atunci concentrația ionului comun, A^{z+} , devine (10.96)':

$$(c_{A^{z+}})' = c_1 + n_2 = \sqrt{K_s} + n_2$$

iar concentrația ionului B^{z-} este $c_{B^{z-}} = \sqrt{K_s}$, adică cea inițială (v. 10.97). Aceste concentrații se introduc în (10.98) și se rezolvă această ecuație.

Aplicația 10.14

Cunoscind $K_{s(CaSO_4)} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, să se precizeze dacă $CaSO_{4(s)}$ precipită sau nu, când se amestecă volume egale de soluții Na_2SO_4 și $CaCl_2$, având concentrațiile inițiale:

a) $c_{Na_2SO_4} = c_{CaCl_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L;

b) $c_{Na_2SO_4} = c_{CaCl_2} = 4 \cdot 10^{-2}$ mol/L;

c) numărul de moli de $CaSO_4$ ce au precipitat în unul dintre cazurile de mai sus.

Rezolvare

Se calculează în fiecare caz produsul concentrațiilor ionilor de Ca^{2+} și SO_4^{2-} . Dacă acest produs este mai mic decât $K_{s(CaSO_4)}$, atunci nu apare precipitat de $CaSO_4$. Dacă este mai mare, apare precipitat. În soluție mai rămâne exact produsul concentrațiilor egal cu K_s .

Dacă V este volumul fiecărei soluții care se amestecă, atunci numărul de moli de Na_2SO_4 sau $CaCl_2$, care se găsesc inițial în V , este $n=cV$, unde c este concentrația inițială. După amestecarea soluțiilor în volume egale, concentrația molară a devenit:

$$c' = \frac{n}{2V} = \frac{cV}{2V} = \frac{c}{2}$$

Soluția rezultată este de două ori mai diluată.

Pentru cele două cazuri, avem:

$$a) c'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = c'_{\text{CaCl}_2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{2} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Produsul concentrațiilor este:

$$c'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} c'_{\text{CaCl}_2} = 1 \cdot 10^{-6}$$

Cum

$$1 \cdot 10^{-6} < 6,1 \cdot 10^{-5} = K_s(\text{CaSO}_4)$$

rezultă că nu are loc precipitarea CaSO_4 .

$$b) c'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = c'_{\text{CaCl}_2} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

de unde,

$$c'_{\text{Na}_2\text{SO}_4} c'_{\text{CaCl}_2} = 4 \cdot 10^{-4} > 6,1 \cdot 10^{-5} = K_s(\text{CaSO}_4)$$

În acest caz, precipită $\text{CaSO}_{4(s)}$. Se poate determina numărul de moli de $\text{CaSO}_{4(s)}$ ce precipită. În acest scop, se calculează solubilitatea S, conform cu (10.95):

$$S_{\text{CaSO}_4} = \sqrt{K_s} = \sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} = 7,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Concentrația ionilor de Ca^{2+} și SO_4^{2-} la saturație, conform cu (10.94), este:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} = 7,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Diferența dintre concentrații:

$$2 \cdot 10^{-2} - 7,81 \cdot 10^{-3} = 1,22 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

reprezintă numărul de moli CaSO_4 / L ce au precipitat.

Aplicația 10.15

În 100cm^3 soluție saturată de CaSO_4 se adaugă 10cm^3 soluție de CaCl_2 , de concentrație $0,1 \text{ mol/L}$. Dacă $K_s(\text{CaSO}_4) = 6,1 \cdot 10^{-5}$, să se calculeze cantitatea de $\text{CaSO}_{4(s)}$ precipitată.

Rezolvare

Trebuie să observăm că soluția este saturată cu $c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} = \sqrt{K_s}$, neexistând precipitat de CaSO_4 . Adăugînd o soluție ce conține un ion comun, se obține un precipitat de CaSO_4 . Pentru a calcula cantitatea (în moli) de precipitat, se utilizează (10.98). Această ecuație presupune calculul concentrațiilor ionilor Ca^{2+} și SO_4^{2-} după amestecare. Concentrațiile acestor ioni se obțin din ecuațiile (10.96) și (10.97):

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{\sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,1 + 0,1 \cdot 0,01}{0,11} = 1,619 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

respectiv,

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\sqrt{6,1 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}}{0,11} = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Introducând aceste valori și K_s în ecuația (10.98), obținem două soluții:

$$a_{1,2} = 0,011645 \pm 9,036 \cdot 10^{-3}$$

$$a_1 = 2,068 \cdot 10^{-2} > c_{\text{Ca}^{2+}(\text{SO}_4^{2-})} \text{ nu are sens fizic;}$$

$$a_2 = 2,609 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L de } \text{CaSO}_{4(s)} \text{ a precipitat.}$$

$$m_{\text{CaSO}_{4(s)}} = 2,609 \cdot 10^{-3} \cdot 136 = 0,3548 \text{ g/L} = 0,039 \text{ g/0,1 L}$$

Aplicația 10.16

Concentrațiile de saturație a AgCl în soluția de KNO_3 sînt date în tabelul 10.5:

Tabelul 10.5

$c_{\text{AgCl}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$	$1,273 \cdot 10^{-5}$	$1,311 \cdot 10^{-5}$	$1,427 \cdot 10^{-5}$	$1,469 \cdot 10^{-5}$	$1,552 \cdot 10^{-5}$
$c_{\text{KNO}_3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$	0,0	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$9,93 \cdot 10^{-3}$	$1,644 \cdot 10^{-2}$	$4,01 \cdot 10^{-2}$
$\ln K_s$	-22,453	-22,484	-22,315	-22,257	-22,147
$\sqrt{I}$	$3,568 \cdot 10^{-3}$	$2,285 \cdot 10^{-2}$	$9,973 \cdot 10^{-2}$	$1,282 \cdot 10^{-1}$	$2,004 \cdot 10^{-1}$

a) Să se calculeze produsul de solubilitate $K_{s(\text{AgCl})}^0$, din date termodinamice;

b) Să se calculeze K_s^0 în funcție de tăria ionică.

Rezolvare

a) Aplicăm 10.92:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_s^0 = \left[G_{f\text{Ag}^+}^0 + G_{f\text{Cl}^-}^0 \right] - G_{f\text{AgCl}}^0 = 54,656 \text{ J}$$

de unde

$$K_{s(\text{AgCl})}^0 = 2,67 \cdot 10^{-10}$$

Valoarea experimentală a constantei K_s^0 , pentru soluții ideale, este:

$$K_{s(\text{AgCl})}^0 = 1,6 \cdot 10^{-10}.$$

b) Determinarea experimentală a constantei de solubilitate K_s^0 se realizează reprezentînd

$\ln K_s = f(\sqrt{I})$. În acord cu ecuația (10.91), K_s^0 se obține prin extrapolarea dreptei rezultate pînă intersectează ordonata.

Pentru calculul constantei de solubilitate K_s , se utilizează expresia (10.85). În această ecuație, se vor introduce concentrațiile ionilor de Ag^+ și Cl^- , obținute din concentrațiile de saturație, date în tabelul de mai sus. De exemplu, pentru $c_{\text{AgCl}} = 1,273 \cdot 10^{-5}$ și $c_{\text{KNO}_3} = 0$, concentrațiile de saturație ale ionilor sînt:

$$c_{\text{Ag}^+} = 1,273 \cdot 10^{-5} \text{ și } c_{\text{Cl}^-} = 1,273 \cdot 10^{-5}; K_s = 1,62 \cdot 10^{-10},$$

iar $\ln K_s = -22,543$.

Pentru cazul $c_{\text{AgCl}} = 1,311 \cdot 10^{-5}$ și $c_{\text{KNO}_3} = 5,09 \cdot 10^{-4}$, observăm că prezența electrolitului KNO_3 mărește concentrația de saturație. În acord cu (10.86), explicația, așa cum s-a arătat, este simplă. Coeficientul mediu de activitate scade cu creșterea concentrației electrolitului străin. Deoarece $K_a = K_s \gamma_{\pm}^{(v_+ + v_-)} = \text{const}$, K_s crește.

În acest caz avem: $c_{\text{Ag}^+} = 1,311 \cdot 10^{-5}$ și $c_{\text{KNO}_3} = 1,311 \cdot 10^{-5}$ și deci:

$$K_s = 1,718 \cdot 10^{-10}, \text{ și } \ln K_s = -22,484. \text{ Datele sînt trecute în tabelul de mai sus.}$$

Tăria ionică se calculează cu (9.402):

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i = \frac{1}{2} \{c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{K}^+} + c_{\text{NO}_3^-}\} = \\ &= \frac{1}{2} \{2c_{\text{AgCl}} + 2c_{\text{KNO}_3}\} = c_{\text{AgCl}} + c_{\text{KNO}_3} \end{aligned} \quad (10.99)$$

De exemplu, pentru $c_{\text{AgCl}} = 1,273 \cdot 10^{-5}$ și $c_{\text{KNO}_3} = 0$, avem:

$$\sqrt{J} = \sqrt{1,273 \cdot 10^{-5} + 0} = 3,568 \cdot 10^{-3}$$

Pentru cazul $c_{\text{AgCl}} = 1,311 \cdot 10^{-5}$ și $c_{\text{KNO}_3} = 5,09 \cdot 10^{-4}$, din (10.99) obținem:

$$\sqrt{J} = \sqrt{1,311 \cdot 10^{-5} + 5,09 \cdot 10^{-4}} = 2,285 \cdot 10^{-2}$$

Procedînd astfel, s-a calculat $\ln K_s$ și $\sqrt{J}$ pentru toate soluțiile. Datele sînt trecute în tabelul de mai sus.

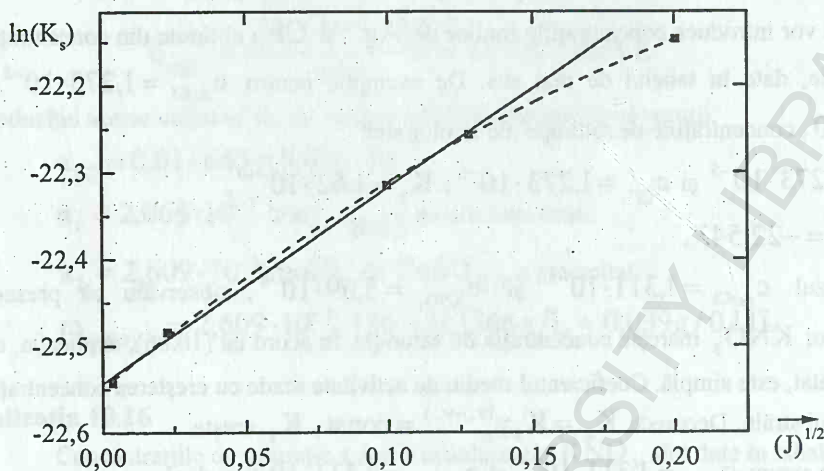


Fig. 10.6

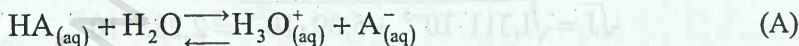
În figura 10.6 se dă reprezentarea $\ln K_s = f(\sqrt{J})$.

În acord cu (10.91), ordonata la origine este tocmai $\ln K_s^0$. Astfel, se obține produsul de solubilitate K_s^0 , experimental. Valoarea extrapolată este $K_s^0 = 1,6 \cdot 10^{-10}$.

Să observăm că, la concentrații mari, abaterea de la liniaritate este mare. La aceste concentrații, așa cum se știe, ecuația lui Debye-Huckel nu mai este valabilă.

10.1.12 Echilibre acido-bazice în soluții apoase

În capitolul “Soluții de electroliți” s-a arătat că la dizolvarea unei substanțe ionogene, ca de exemplu un acid HA în apă, are loc reacția de ionizare:



În această reacție, apa joacă rolul de bază. A^- se numește baza conjugată acidului HA, iar ionul hidroniu H_3O^+ este acidul conjugat bazei H_2O . La un acid slab corespunde o bază conjugată tare, iar la o bază slabă corespunde un acid conjugat tare. Apa fiind o bază foarte slabă dă naștere la un acid conjugat foarte tare, H_3O^+ .

Constanta termodinamică de echilibru, pentru reacția de mai sus, exprimată în funcție de activități, este:

$$K_{a(\text{T,p})} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10.100)$$

La soluții foarte diluate, $x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$ și $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$ și deci $a_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}}\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. În acest caz, (10.100) devine:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (10.101)$$

În (10.101), K_a se numește constantă termodinamică de aciditate și este cea reală, deoarece ia în considerație, pe lângă concentrațiile speciilor respective, și interacțiunile de tip coulombian, interacțiuni ce sînt reflectate în coeficienții de activitate γ_i .

Evident, K_a nu depinde de concentrația acidului. La diluții mari, K_a poate fi exprimată și prin intermediul concentrațiilor molale și molare după cum urmează:

$$K_a \approx \frac{\frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+}}{m_0} \frac{m_{\text{A}^-}}{m_0} \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\frac{m_{\text{HA}}}{m_0} \gamma_{\text{HA}}} \approx \frac{\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_0} \frac{c_{\text{A}^-}}{c_0}}{\frac{c_{\text{HA}}}{c_0}} K_\gamma = K_i K_\gamma \quad (10.102)$$

În (10.102), $c_0 = \frac{1\text{mol}}{\text{L}}$ și deci,

$$K_a = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} K_\gamma = K_i K_\gamma \quad (10.103)$$

În această ecuație, K_i reprezintă constanta de ionizare sau de aciditate, dar exprimată în funcție de concentrațiile molare. Această constantă K_i nu este o constantă termodinamică. Ea depinde de concentrație. Modificarea concentrației duce la modificarea constantei K_i și, evident, la modificarea constantei K_γ .

Acestea variază astfel încît $K_a = \text{const.}$ Constanta de ionizare sau de aciditate, K_i , se determină conform cu (9.331):

$$K_i = \frac{\Lambda^2 c_0}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda)} \quad (10.104)$$

prin măsurători de conductibilitate electrică.

Dacă tăria ionică a soluției este mică, atunci $\gamma_{\text{HA}} \approx 1$ și ecuația (10.103) se scrie:

$$K_a = K_i (\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{A}^-}) = K_i (\gamma_\pm)^2 \quad (10.105)$$

unde $\gamma_\pm$ este coeficientul de activitate mediu al speciilor ionice, H_3O^+ și A^- . În acord cu ecuația Debye-Hückel (9.405) expresia coeficientului este:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |z^+ z^-| \sqrt{\frac{J}{m_0}}$$

unde

$$J = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i = \frac{1}{2} (z^+ c_{H_3O^+} + z^- c_{A^-})$$

În cazul

$$z^+ = z^- = 1 \Rightarrow J = \frac{1}{2} 2 c_{OHA} = c_{OHA}$$

Dacă acidul nu este ionizat total atunci

$$J = \alpha c_{OHA} \quad (10.106)$$

unde c_{OHA} reprezintă concentrația inițială a acidului. Înlocuind (10.106) în (9.405) și rezultatul în (10.105), avem:

$$\ln K_a = \ln K_i - 2A \sqrt{\alpha c_{OHA}} \quad (10.107)$$

Dacă baza logaritmului este naturală (cazul nostru), solventul este apa și $T=298K$, atunci $A=1,178$.

Cu ajutorul ecuației (10.104) se determină K_i și, cunoscînd că $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$,

din (10.107) se calculează constanta termodinamică de aciditate, K_a . În tabelul 10.6, se dau K_a și K_i pentru soluții apoase de CH_3COOH , la $T=291K$.

Tabelul 10.6

$c \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$	Λ	Λ_{∞}	α	$K_i \cdot 10^5$	$K_a \cdot 10^5$
0,0000280	210,4	390,1	0,539	1,77	1,75
0,000111	127,7	389,8	0,328	1,78	1,75
0,000218	96,49	389,6	0,248	1,78	1,75
0,00103	48,15	389,0	0,124	1,80	1,75
0,00591	20,96	388,1	0,054	1,82	1,75
0,00984	16,37	387,7	0,042	1,83	1,75

Din acest tabel se observă că, într-adevăr, constanta termodinamică de aciditate K_a păstrează aceeași valoare, indiferent de concentrația soluției inițiale. Aceasta este constanta adevărată de aciditate ce poate figura în variația energiei libere Gibbs standard:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_a \quad (10.108)$$

Cunoscând energiile libere Gibbs ale ionului de hidroniu, H_3O^+ , și ale diverșilor anioni A^- , se poate calcula K_a pentru diverși acizi.

Deoarece K_a variază între limite foarte mari (de la 10^{-10} la 10^{-1}), s-a introdus scara pK_a definită de ecuația:

$$pK_a = -\log K_a \quad (10.109)$$

De exemplu, pentru CH_3COOH din tabel avem $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ de unde

$$pK_a = -\log 1,75 \cdot 10^{-5} = 4,757$$

Cu (10.109), din (10.108) rezultă:

$$\Delta_r G^0 = 2,303RTpK_a \quad (10.110)$$

Urmînd aceeași cale, se introduce și constanta termodinamică de bazicitate.

În soluții apoase, bazele slabe (molecule neutre ca NH_3 , amine organice etc.) reacționează cu apa conform reacției:



În această reacție, H_2O joacă rolul de acid, HO^- de bază conjugată a acidului H_2O , iar HB^+ este acidul conjugat bazei B .

Constanta termodinamică de bazicitate, exprimată prin activitățile speciilor ($a_{H_2O} = x_{H_2O} \gamma_{H_2O} = 1$), este:

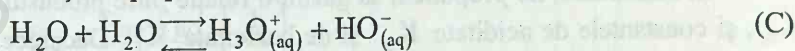
$$K_b = \frac{a_{HB^+} a_{HO^-}}{a_B} \quad (10.111)$$

sau, în acord cu (10.103), avem:

$$K_b = \frac{c_{HB^+} c_{HO^-}}{c_B} \frac{\gamma_{HB^+} \gamma_{HO^-}}{\gamma_B} = K_i K_\gamma \quad (10.112)$$

Conform cu reacțiile (A) și (B), apa, în prezența unui acid, joacă rolul de bază iar în prezența unei baze joacă rolul de acid. Astfel de substanțe se numesc *amfoteri* sau *amfiprotici*. Apa este un solvent *amfiprotic*.

Fenomenul de acceptare de protoni și cedare de protoni de către moleculele de apă are loc chiar și în apa pură:



Această reacție se numește reacție de *autoprotoliză*. Constanta de echilibru exprimată în funcție de activități este:

$$K = \frac{a_{H_3O^+} a_{HO^-}}{(a_{H_2O})^2} \quad (10.113)$$

Deoarece gradul de ionizare este foarte mic, adică echilibrul reacției (C) este mult deplasat spre stînga, se poate considera că apa este pură și deci $a_{H_2O} = 1$ și (10.113) devine:

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{HO^-} \quad (10.114)$$

În (10.114), K_w se numește constantă de *autoprotoliză* sau produsul ionic al apei.

Deoarece concentrațiile ionilor H_3O^+ și HO^- sînt foarte mici, se consideră că $\gamma_{H_3O^+} = \gamma_{HO^-} = 1$ și (10.114) devine:

$$K_w = c_{H_3O^+} c_{HO^-} \quad (10.115)$$

unde c reprezintă concentrațiile molare ale speciilor. La $T=298K$, prin determinări de conductibilitate electrică s-a găsit:

$$c_{H_3O^+} = c_{HO^-} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Rezultă că produsul ionic al apei este:

$$K_w = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (10.115)'$$

Logaritmind (10.114) sau (10.115), se obține:

$$\log K_w = \log a_{H_3O^+} + \log a_{HO^-} \quad (10.116)$$

respectiv

$$\log K_w = \log c_{H_3O^+} + \log c_{HO^-} \quad (10.116)'$$

Se notează:

$$pK_w = -\log K_w; pH = -\log a_{H_3O^+}; pOH = -\log a_{HO^-} \quad (10.117)$$

Cu aceste notații, avem:

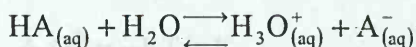
$$pK_w = pH + pOH$$

Cum $K_w = 10^{-14}$ în orice soluție, rezultă că:

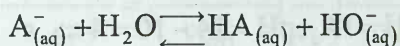
$$pK_w = pH + pOH = 14 \quad (10.118)$$

Dacă pH crește, pOH scade, astfel că suma rămîne mereu constantă. Deoarece în apa pură, $a_{H_3O^+} = a_{HO^-}$, avem $pH = pOH = \frac{1}{2} pK_w$.

În continuare, ne propunem să găsim o relație între produsul ionic al apei, K_w , și constantele de aciditate K_a și de bazicitate K_b . Deoarece la orice acid corespunde o bază conjugată și la orice bază corespunde un acid conjugat, pentru scopul propus se ia în considerație fie reacția (A), fie reacția (B). Deci,



La acidul HA corespunde baza conjugată A^- care poate și ea reacționa cu apa:



Constanta de aciditate pentru prima reacție de ionizare este dată de (10.101):

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$$

Constanta de bazicitate pentru a doua reacție este:

$$K_b = \frac{a_{HA} a_{HO^-}}{a_{A^-}} \quad (10.119)$$

Înlocuind expresiile $a_{H_3O^+}$ și a_{HO^-} , obținute din (10.101) și (10.119), în expresia produsului ionic al apei, K_w , dată de (10.114), se obține:

$$K_w = K_a K_b \quad (10.120)$$

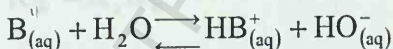
Întotdeauna, într-o soluție acidă sau bazică, se respectă ecuația (10.120) sau (10.118).

Aplicația 10.17

O soluție 0,01 M de bază slabă B are $pH = 10$. Se cere:

- constantă de bazicitate, K_b ;
- gradul de ionizare α a bazei B, la concentrația 0,01 M;
- gradul de ionizare α' a bazei B, dacă diluția s-a dublat.

Rezolvare



$$K_b = \frac{a_{HB^+} a_{HO^-}}{a_B} = \frac{c_{HB^+} c_{HO^-}}{c_B} \left(\frac{1}{c_0} \right)^{\sum \nu_i} \frac{\gamma_{HB^+} \gamma_{HO^-}}{\gamma_B}$$

a) În soluții diluate de baze slabe, se poate considera

$$\gamma_{HB^+} = \gamma_{HO^-} = \gamma_B \approx 1, c_0 = 1 \text{ mol/l}$$

Cu acestea, K_b ia forma:

$$K_b = \frac{c_{HB^+} c_{HO^-}}{c_B} \left(\frac{1}{c_0} \right)$$

La echilibru, conform reacției de ionizare, avem:

$$c_B = c_{0B} - \alpha c_{0B}$$

$$c_{HB^+} = \alpha c_{0B}$$

$$c_{\text{HO}^-} = \alpha c_{\text{OB}}$$

Din ecuația (10.118),

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10 = 4 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow c_{\text{HO}^-} = 10^{-4}; c_{\text{HB}^+} = 10^{-4}; c_{\text{B}} = 0,01 - 10^{-4} = 0,0099$$

Înlocuim aceste valori în expresia constantei de bazicitate, se obține:

$$K_b = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,0099} = 1,01 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{b)} \quad \alpha = \frac{c_{\text{HB}^+}}{c_{\text{OB}}} = \frac{c_{\text{HO}^-}}{c_{\text{OB}}} = 0,01 \text{ sau } 1\%$$

c) După diluarea soluției de două ori, concentrațiile de echilibru sînt:

$$c'_B = \frac{c_{\text{OB}}}{2} - \alpha' \frac{c_{\text{OB}}}{2} = 0,005(1 - \alpha')$$

$$c_{\text{HB}^+} = \alpha' \frac{c_{\text{OB}}}{2} = \alpha' \cdot 0,005$$

$$c_{\text{HO}^-} = \alpha' \frac{c_{\text{OB}}}{2} = \alpha' \cdot 0,005$$

Constanta de bazicitate, nedepinzînd de concentrație, păstrează aceeași valoare și deci:

$$K_b = \frac{(\alpha' \cdot 0,005)^2}{0,005(1 - \alpha')} = \frac{(\alpha')^2 \cdot 0,005}{1 - \alpha'} = 1,01 \cdot 10^{-6}$$

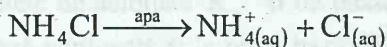
De aici, $\alpha' = 0,0141$ sau $1,41\%$. Deci, cu diluția, gradul de ionizare a bazei slabe, B, a crescut.

Aplicația 10.18

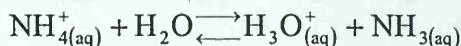
Să se calculeze pH-ul unei soluții obținute prin dizolvarea a 4g NH_4Cl în 1000 g apă, dacă coeficientul de activitate a ionilor monovalenți, în cazul electroliților 1:1, este $\gamma_i \approx 0,75$, iar constanta de aciditate pentru acidul NH_4^+ , $K_a = 5,55 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare

Deoarece soluția este foarte diluată, molalitatea soluției este aproximativ egală cu molaritatea, adică $0,075\text{m} \approx 0,075\text{M}$. Concentrația soluției fiind foarte mică, întreaga cantitate de NH_4Cl este disociată:



Ionul de Cl^- , provenind de la un acid tare (HCl), este o bază foarte slabă și deci nu reacționează cu apa. Ionul NH_4^+ joacă rolul de acid, dînd reacția de ionizare:



Conform cu (10.102), constanta termodinamică de aciditate este:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} \left(\frac{1}{c_0} \right) \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_4^+}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

$$c_{\text{ONH}_4\text{Cl}} = c_{\text{ONH}_4^+}$$

La echilibru, în acord cu reacția de mai sus, avem:

$$c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{ONH}_4^+} - \alpha c_{\text{ONH}_4^+} = 0,075(1 - \alpha)$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0 + \alpha c_{\text{ONH}_4^+} = 0,075\alpha$$

$$c_{\text{NH}_3} = 0 + \alpha c_{\text{ONH}_4^+} = 0,075\alpha$$

Introducând aceste valori în expresia K_a și considerînd $\gamma_{\text{NH}_3} = 1$ (soluții foarte diluate), avem:

$$K_a = \frac{(0,075\alpha)^2}{0,075(1 - \alpha)} = \frac{0,075\alpha^2}{1 - \alpha} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

$$\alpha = 8,6 \cdot 10^{-5}$$

Cu această valoare, avem:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,075 \cdot 8,6 \cdot 10^{-5} = 6,451 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log 6,45 \cdot 10^{-6} = 5,19$$

Observație:

Problema se putea rezolva și dacă se cunoștea constanta de bazicitate pentru NH_3 ,

$K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Din (10.120):

$$K_w = K_a K_b$$

avem:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

În continuare, se rezolvă ca mai sus.

10.1.13 Stabilitatea echilibrului chimic în sisteme cu o singură reacție

Înainte de a studia principiul lui Le Chatelier, se va analiza stabilitatea echilibrului chimic la fluctuații sau la perturbații.

Egalitatea $A = -\Delta_r G = 0$ reprezintă, după cum știm, condiția necesară și suficientă de realizare a echilibrului chimic.

Datorită unei perturbații, $\delta\xi$, a avansării ξ , afinitatea sistemului, în stare perturbată, este dată de dezvoltarea în serie a funcției $A = f(\xi)$, luînd ca stare de referință afinitatea la echilibru, A_{eq} :

$$A = A_{eq} + \frac{1}{1!} \left(\frac{dA}{d\xi} \right)_{eq} \delta\xi + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2A}{d\xi^2} \right)_{eq} (\delta\xi)^2 + \dots \quad (10.121)$$

Dacă ne limităm la primul termen și luând $A_{eq} = 0$, avem:

$$A = \left(\frac{dA}{d\xi} \right)_{eq} \delta\xi \quad (10.122)$$

Luând în considerație expresia producției de entropie, $P = \frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{A}{T} \right) v$, din (10.122) se obține:

$$T \frac{d_i S}{dt} = \left(\frac{dA}{d\xi} \right)_{eq} v \delta\xi \geq 0 (= 0, laeq.) \quad (10.123)$$

Cum $v = \frac{d\xi}{dt}$, din (10.123) rezultă:

$$T d_i S = \left(\frac{dA}{d\xi} \right)_{eq} d\xi \delta\xi \geq 0 \quad (10.124)$$

Conform principiului lui Le Chatelier, orice perturbație, $\delta\xi$, a stării de echilibru, antrenează apariția unui proces opus, $d\xi$, care tinde să restabilească echilibrul. Evoluția $d\xi$ a sistemului către starea de echilibru, consecutivă perturbației $\delta\xi$, ce îndepărtează sistemul de la starea de echilibru, are semn opus. Deci, avem:

$$d\xi \delta\xi < 0 \quad (10.125)$$

Combinînd (10.125) și (10.124), rezultă forma explicită a criteriului de stabilitate a echilibrului chimic:

$$a = \left(\frac{dA}{d\xi} \right)_{eq} \leq 0 \quad (10.126)$$

Să observă că în cazul sistemelor închise, care se găsesc la starea de echilibru, orice fluctuație sau perturbație regresează, neavînd nici o influență asupra stabilității echilibrului chimic. În consecință echilibrul chimic este stabil la perturbații sau la fluctuații.

10.1.13 Deplasarea echilibrului chimic. Principiul lui Le Chatelier

Sensul de deplasare a echilibrului chimic sub influența constrângerilor externe (forțe termodinamice) este indicat calitativ de principiul lui Le Chatelier, care se enunță astfel:

Dacă asupra unui sistem în echilibru se exercită o constrângere exterioară, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrângerii.

Ecuatiile care descriu influența constrângerilor se obțin plecând de la diferențiala totală a raportului A/T , care depinde de T , p și ξ . Deci,

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{p,\xi} dT + \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{T,\xi} dp + \left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{T,p} d\xi \quad (10.127)$$

Primul termen din membrul drept este dat de (7.108):

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{p,\xi} dT = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} dT \quad (10.128)$$

Luând în considerație că $T=\text{constant}$, al doilea termen devine:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{T,\xi} dp = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp \quad (10.129)$$

Pe de altă parte, conform cu (7.93):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi} = V; \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -A$$

obținem:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi}$$

sau

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi}$$

și încă

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (10.130)$$

Cu (10.130), egalitatea (10.129) ia forma:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{T,\xi} dp = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} dp \quad (10.131)$$

În sfârșit, ultimul termen din (10.127), se poate scrie:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{T,p} d\xi = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \quad (10.132)$$

Cu (10.128), (10.131) și (10.132), diferențiala (10.127) devine:

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} dT - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} dp + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \quad (10.133)$$

Dar

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = h_{T,p}; \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} = v_{T,p}; \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,p} = a_{T,p} \quad (10.134)$$

reprezintă variația entalpiei, a volumului și, respectiv, a afinității sistemului când reacția a avansat cu $d\xi$. Cu aceste notații, (10.133) ia forma:

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{h_{T,p}}{T^2} dT - \frac{v_{T,p}}{T} dp + \frac{a_{T,p}}{T} d\xi \quad (10.135)$$

sau

$$dA = \frac{A + h_{T,p}}{T} dT - v_{T,p} dp + a_{T,p} d\xi \quad (10.136)$$

Deoarece la echilibru $A=0$, (10.136) devine:

$$-\frac{h_{T,p}}{T} dT + v_{T,p} dp - a_{T,p} d\xi = 0 \quad (10.137)$$

La $p=\text{constant}$, din (10.137) se obține:

$$\left(\frac{d\xi}{dT}\right)_p = -\frac{h_{T,p}}{Ta_{T,p}} \quad (10.138)$$

iar la $T=\text{constant}$, avem:

$$\left(\frac{d\xi}{dp}\right)_T = \frac{v_{T,p}}{a_{T,p}} \quad (10.139)$$

În final, la $\xi=\text{constant}$ (compoziție constantă), rezultă:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_\xi = \frac{h_{T,p}}{Tv_{T,p}} \quad (10.140)$$

Cum stabilitatea echilibrului chimic este dată de $a_{T,p} < 0$ (v. 10.126) din (10.138) și (10.139) rezultă:

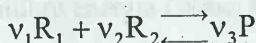
- 1) $h_{T,p} < 0 \Rightarrow \left(\frac{d\xi}{dT}\right)_p < 0$; reacțiile exoterme sînt defavorizate de creșterea temperaturii (are loc reacția inversă);
- 2) $h_{T,p} > 0 \Rightarrow \left(\frac{d\xi}{dT}\right)_p > 0$; cînd T crește, reacția avansează de la stînga la dreapta;

3) $v_{T,p} > 0 \Rightarrow \left(\frac{d\xi}{dp} \right)_T < 0$; cînd p crește, gradul de avansare scade

$$(2\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2).$$

10.1.15 Condiția de concentrație maximă în produși de reacție

Vom demonstra că, pentru a obține o concentrație maximă în produși de reacție, trebuie ca reactanții să se introducă în raport stoechiometric. În acest sens considerăm o reacție de forma:



Constanta de echilibru exprimată funcție de fracțiile molare este:

$$K_{x(T,p)} = \frac{x_P^{v_3}}{x_{R_1}^{v_1} x_{R_2}^{v_2}} \quad (10.141)$$

Să exprimăm constanta K_x în funcție de raportul fracțiilor molare ale reactanților. În acest scop, se introduce notația:

$$\frac{x_{R_1}}{x_{R_2}} = q \Leftrightarrow x_{R_1} = q x_{R_2} \quad (10.142)$$

Avem

$$x_{R_1} + x_{R_2} + x_P = 1$$

sau, luînd în considerație (10.142), rezultă:

$$q x_{R_2} + x_{R_2} + x_P = 1 \text{ sau, } x_{R_2}(q+1) = 1 - x_P$$

de unde

$$x_{R_2} = \frac{1 - x_P}{1 + q} \quad (10.143)$$

Înlocuind în (10.142) expresia (10.143), se obține:

$$x_{R_1} = q \frac{1 - x_P}{1 + q} \quad (10.144)$$

Introducînd noile expresii ale fracțiilor molare în expresia constantei de echilibru (10.141), găsim:

$$K_{x(T,p)} = \frac{x_P^{v_3}}{q^{v_1} \frac{(1-x_P)^{v_1}}{(1+q)^{v_1}} \frac{(1-x_P)^{v_2}}{(1+q)^{v_2}}}$$

sau

$$K_{x(T,p)} = x_P^{v_3} (1+q)^{(v_1+v_2)} q^{-v_1} (1-x_P)^{-(v_1+v_2)} \quad (10.145)$$

Logaritmînd (10.145), obținem:

$$\ln K_{x(T,p)} = v_3 \ln x_p + (v_1 + v_2) \ln(1+q) - v_1 \ln q - (v_1 + v_2) \ln(1-x_p)$$

Derivînd ultima egalitate în raport cu q și luînd în considerație că, $x_p = x_p(q)$ și $K_{x(T,p)} = \text{const.}$, avem:

$$\frac{v_3}{x_p} \frac{dx_p}{dq} + \frac{v_1 + v_2}{1+q} - \frac{v_1}{q} + \frac{(v_1 + v_2)}{1-x_p} \frac{dx_p}{dq} = 0 \quad (10.146)$$

Concentrația produsului de reacție depinde de raportul fracțiilor molare ale reactanților. Deci, condiția de maxim impune:

$$\frac{dx_p}{dq} = 0$$

Cu aceasta, (10.146) devine:

$$\frac{v_1 + v_2}{1+q} = \frac{v_1}{q} \quad \text{sau} \quad q = \frac{v_1}{v_2}$$

Deci,

$$\frac{x_{R_1}}{x_{R_2}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (10.147)$$

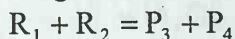
adică se obține concentrația maximă în producții de reacție cînd reactanții se introduc în raport stoechiometric.

10.1.16. Aspecte termodinamice și cinetice ale reacțiilor reversibile și ireversibile

S-a arătat că numai la starea de echilibru termodinamic procesele fizice și chimice sînt total reversibile. De fapt aceste procese sînt doar niște fluctuații fără nici o importanță practică. De exemplu, numărul mic de molecule (în raport cu numărul lui Avogadro) ce traversează un perete imaginar dintr-o incintă, ce conține un gaz ideal la starea de echilibru, de la stînga la dreapta este aproximativ egal cu numărul de molecule ce traversează peretele de la dreapta la stînga. Aceste două procese sînt total reversibile. În acest caz, numărul de molecule în cele două compartimente fluctuează în jurul unei valori ce caracterizează starea de echilibru. Procesele total reversibile, ce se realizează la starea de echilibru, nu sînt producătoare de entropie și se supun principiului *reversibilității microscopice*.

În cazul sistemelor în care se realizează reacții chimice s-a observat că unele reacții se desfășoară simultan, atît în sens direct cît și în sens invers, chiar înainte ca sistemul să fi atins starea de echilibru. Astfel de reacții se numesc *reacții reversibile (opuse)*. Așa cum vom dovedi, aceste reacții se desfășoară numai în vecinătatea echilibrului termodinamic unde mai este încă valabil principiul reversibilității microscopice. În cazul reacțiilor reversibile, variația de entropie ce caracterizează evoluția reacției de la starea inițială către starea de echilibru nu mai este zero, $\Delta S \neq 0$, dar, așa cum vom dovedi, ΔS are valoare mică.

În continuare, ne vom referi numai la sisteme chimice. Pentru simplitate, dar fără a pierde din generalizare, vom reveni la reacția (7.97),



Expresia energiei Gibbs ce descrie evoluția acestei reacții către starea de echilibru, în funcție de avansarea reacției, este dată de (10.16):

$$G_{(\xi)} = (1 - \xi) (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) + \xi (G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) + \\ + RT \left[(1 - \xi) \ln \left(\frac{1 - \xi}{2} \right) + \xi \ln \left(\frac{\xi}{2} \right) \right]$$

La starea de echilibru energia Gibbs, $G_{(\xi_{eq})}$, are valoarea minimă și deci

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{eq} = (\Delta_r G_{T,p}) = (-A)_{eq} = [(G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) - (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0)] + \\ + RT \ln \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} \right)^2 = 0 \quad (10.148)$$

Deoarece energiile Gibbs molare standard nu sînt cunoscute, diferența acestora din paranteza pătrată poate fi înlocuită prin diferența dintre energiile Gibbs de formare standard ale produșilor respectiv ale reactanților, adică:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{eq} = (\Delta_r G) = (-A)_{eq} = \\ = [(\Delta_f G_{P_3}^0 + \Delta_f G_{P_4}^0) - (\Delta_f G_{R_1}^0 + \Delta_f G_{R_2}^0)] + RT \ln \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} \right)^2 = 0 \quad (10.149)$$

În acord cu (10.149), la starea de echilibru, diferența dintre energiile Gibbs standard de formare a produșilor și respectiv a reactanților este egală și de semn contrar cu $RT \ln [\xi_{eq} / (1 - \xi_{eq})]^2 = RT \ln K$. Conform cu (10.149), diferența:

$$-A^0 = \Delta_r G^0 = (\Delta_f G_{P_3}^0 + \Delta_f G_{P_4}^0) - (\Delta_f G_{R_1}^0 + \Delta_f G_{R_2}^0) = -RT \ln K \quad (10.150)$$

va determina valoarea avansării reacției corespunzătoare stării de echilibru, ξ_{eq} .

Într-adevăr, dacă diferența $|\Delta_r G^0|$ este mică, rezultă că $\xi_{eq} < 1$ și reacția (7.97) nu este totală (cazul reacțiilor reversibile). În schimb, dacă diferența $|\Delta_r G^0|$ are valoare mare (negativă) atunci $\xi_{eq} \rightarrow 1$ și reacția (7.97) este totală (reacții ireversibile).

Luînd în considerație (10.148) și (10.150) se obține expresia avansării la starea de echilibru pentru reacția considerată (7.97):

$$\xi_{eq} = \frac{\exp(-\Delta_r G^0 / RT)}{1 + \exp(-\Delta_r G^0 / RT)} \quad (10.151)$$

De subliniat că expresia avansării, ξ_{eq} , diferă de la reacție la reacție deoarece depinde de expresia constantei de echilibru exprimată în funcție de ξ .

Însă, indiferent de expresia avansării la starea de echilibru ξ_{eq} , se întâlnesc cazurile:

$$|\Delta_r G^0| \cong RT \Rightarrow 0 < \xi_{eq} < 1$$

$$|\Delta_r G^0| \gg RT \Rightarrow \xi_{eq} \rightarrow 1.$$

Reprezentarea $G_{(\xi)} = f(\xi)$ pentru cazul $|\Delta_r G^0| \cong RT$ este dată în figura (10.2). În punctul M, energia Gibbs, $G_{(\xi_{eq})}$ are valoarea minimă.

Variația integrală a energiei Gibbs, ce caracterizează evoluția reacției de la $\xi = 0$ la ξ_{eq} , este dată de diferența dintre (10.14) și (10.16):

$$\begin{aligned} \Delta_r \bar{G} = G_{(\xi_{eq})} - G_1 = & \xi_{eq} \left[(\Delta_f G_{P_3}^0 + \Delta_f G_{P_4}^0) - (\Delta_f G_{R_1}^0 + \Delta_f G_{R_2}^0) \right] + \\ & + RT \left[\ln(1 - \xi_{eq})^2 + \xi_{eq} \ln \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (10.152)$$

În acord cu (10.150) și (10.151), cu cât diferența $|\Delta_r G^0|$ este mai mare (negativă, v. fig. 10.2 și 10.1), cu atât ξ_{eq} crește și, de asemenea, $\Delta_r \bar{G}$ dată de (10.152) crește iar punctul M se deplasează spre dreapta. La limită, pentru $\xi_{eq} \rightarrow 1$, punctul M corespunde celei mai mici valori a funcției $G = f(\xi)$ (fig. 10.1), adică la G_2 . Într-adevăr, așa cum am arătat, limita acestei funcții pentru $\xi \rightarrow 1$ este dată de (10.17):

$$\lim_{\xi \rightarrow 1} G_{(\xi)} = G_{mp_3}^0 + G_{mp_4}^0 + 2RT \ln 0,5 = G_2$$

Reprezentarea $G_{(\xi)} = f(\xi)$, pentru $\xi_{eq} \rightarrow 1$, este dată în figura 10.1. De subliniat că punctul M de energie G_2 nu corespunde la $\xi = 1$ ci la valoarea $\xi_{eq} = 1 - \varepsilon$, unde ε este un infinit mic. În acest caz, M reprezintă, într-adevăr, un punct de minim iar energia corespunzătoare G_2 caracterizează energia stării de echilibru, $G_2 = G_{eq}$. Variația integrală a energiei Gibbs în acest caz, luând în considerație (10.14) și (10.17), este:

$$\Delta_r \bar{G} = G_{(eq)} - G_1 = G_2 - G_1 = (\Delta_f G_{P_3}^0 + \Delta_f G_{P_4}^0 + 2RT \ln 0,5) - (\Delta_f G_{R_1}^0 + \Delta_f G_{R_2}^0 + 2RT \ln 0,5) = \Delta_r \bar{G}^0 \quad (10.153)$$

Vom dovedi că profilul energiei Gibbs, $G = f(\xi)$, redat în figura 10.1, corespunde unei reacții ireversibile pentru care $\xi_{eq} \rightarrow 1$ și $G_{eq} = G_2$.

Cu ajutorul ecuațiilor (10.149) și (10.152), vom analiza reversibilitatea și ireversibilitatea reacțiilor chimice.

$$\text{În funcție de mărimile } \Delta_r G^0 = \sum v_i \Delta_f G_i^0 \text{ și } \Delta_r \bar{G} = G_{(eq)} - G_1,$$

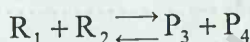
reacțiile chimice se clasifică în:

1. reacții reversibile (opuse)
2. reacții ireversibile cu subclasele:
 - 2a. reacții ireversibile – inversabile
 - 2b. reacții ireversibile – neinvertibile.

10.1.16.1 Reacții reversibile (opuse)

Două reacții, reacția directă și reacția inversă, sînt reversibile (opuse) dacă se desfășoară simultan, în aceleași condiții energetice și același mediu de reacție, chiar pe parcursul evoluției sistemului către starea de echilibru, deci înainte ca sistemul, ca un tot, să atingă starea de echilibru.

Reacțiile reversibile (opuse) sînt reprezentate cu ajutorul a două săgeți (7.97):



Pentru reacțiile reversibile este valabilă izoterma lui van't Hoff (10.46) care, pentru $\gamma_i = 1$, ia forma:

$$-A_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = RT \ln K \frac{\prod (x_{R_i})^{v_i}}{\prod (x_{P_i})^{v_i}}$$

Într-adevăr, dacă la starea de echilibru se adaugă produși, aceștia vor reacționa și reacția evoluează de la dreapta la stînga în aceleași condiții energetice.

Ne propunem să analizăm ce mărimi termodinamice și cinetice determină reversibilitatea a două reacții. Pentru a corobora mărimile termodinamice cu cele cinetice vom lua în considerație și aspectele cinetice ale reacțiilor chimice reversibile.

În cazul reacțiilor reversibile afinitatea reacției poate fi exprimată și prin intermediul vitezelor celor două reacții, directă cu viteza v^+ și inversă cu viteza v^- .

Deoarece aceste reacții sînt elementare sau pseudoelementare, molecularitatea v_i este egală cu ordinul parțial de reacție α_i ($v_i = \alpha_i$). Viteza efectivă (rezultanta) cu care reacția avansează, ca un tot, către starea de echilibru este dată de:

$$\bar{v} = \frac{d\bar{\xi}}{dt} = \frac{d\xi^+}{dt} - \frac{d\xi^-}{dt} = v^+ - v^- = k^+ \prod (c_{R_i})^{v_i} - k^- \prod (c_{P_i})^{v_i} \quad (10.154)$$

La starea de echilibru cînd $A = 0$ și $v = 0$. În acest caz, din (10.154) rezultă:

$$\frac{k^+}{k^-} = \frac{\prod (c_{P_i})_{eq}^{v_i}}{\prod (c_{R_i})_{eq}^{v_i}} = K \quad (10.155)$$

În cazul reacției reversibile considerate (7.97), $v_i = 1$ și $K_x = K_c$. Înlocuind (10.155) în ecuația lui van't Hoff (10.46) și ținînd cont de (10.154) se obține:

$$\bar{A}_{T,P} = -\Delta_r \bar{G}_{T,P} = RT \ln \frac{k^+ \prod (c_{R_i})^{v_i}}{k^- \prod (c_{P_i})^{v_i}} = RT \ln \frac{v^+}{v^-} \quad (10.156)$$

În (10.156) este încorporat principiul reversibilității microscopice care este valabil la starea de echilibru, dar și în vecinătatea echilibrului termodinamic, caz exprimat chiar de ecuația (10.156). Deoarece (10.156) a fost obținută considerînd reversibilitatea reacțiilor, rezultă că reacțiile reversibile se desfășoară, într-adevăr, numai în vecinătatea echilibrului termodinamic. Luînd în considerație (10.150) și (10.155), obținem:

$$\begin{aligned} -A^0 = \Delta_r G^0 &= (\Delta_f G_{P_3}^0 + \Delta_f G_{P_4}^0) - (\Delta_f G_{R_1}^0 + \Delta_f G_{R_2}^0) = -RT \ln \frac{k^+}{k^-} \\ &= -RT \ln \left(\frac{\xi_{eq}}{1 - \xi_{eq}} \right)^2 = -RT \ln K \end{aligned} \quad (10.157)$$

Cu ajutorul ecuațiilor (10.152) și (10.157), ce corelează mărimile termodinamice de cele cinetice, vom analiza cauza reversibilității reacțiilor chimice.

Se cunoaște că energiile Gibbs de formare standard reprezintă o măsură a reactivității compușilor chimici. De asemenea, constantele de viteză reprezintă o măsură a reactivității chimice a partenerilor de reacție. Deci, în acord cu (10.152) și (10.157), *reacțiile reversibile se realizează cînd diferența dintre reactivitatea produșilor și a reactanților este mică sau $\Delta_r G^0$ are valoare mică*. Totodată, o valoare mică pentru $\Delta_r G^0$, în acord cu (10.157), implică un raport mic al constantelor de viteză, k^+ / k^- . *De aici rezultă că constanta de viteză k^+ pentru reacția directă este apropiată de constanta reacției inverse, k^- și deci, reactivitatea reactanților R_1 și R_2 este apropiată de reactivitatea produșilor, P_3 și P_4* . Mai mult, o diferență mică $\Delta_r \bar{G}$, dată de (10.152), arată că sistemul evoluează în vecinătatea echilibrului termodinamic unde mai este încă valabil principiul reversibilității microscopice.

Diferența mică între reactivitățile participanților la reacția directă și inversă și distribuția Maxwell – Boltzmann a moleculelor după energii pot explica derularea simultană a celor două reacții opuse, la aceeași temperatură și același mediu de reacție (aceleași condiții energetice).

Deoarece în cazul reacțiilor reversibile diferența dintre energia reactanților și produșilor este mică (fig.10.7) energiile de activare pentru cele două reacții opuse, $\vec{E}_a$ și respectiv $\overleftarrow{E}_a$, sînt foarte apropiate. Conform cu distribuția Maxwell – Boltzmann, întotdeauna va exista o fracțiune de molecule de produși dată de (v. 6.147):

$$n_i / n_0 = \exp(-E / RT) \quad (10.158)$$

care va avea o energie suficientă, $E \geq \vec{E}_a$, pentru ca reacția inversă să se deruleze simultan cu reacția directă, în aceleași condiții de temperatură. Deci, reacția inversă începe să se deruleze simultan cu reacția directă de îndată ce se va forma fracțiunea de molecule de produși ce îndeplinește condiția (10.158) (fig.10.7).

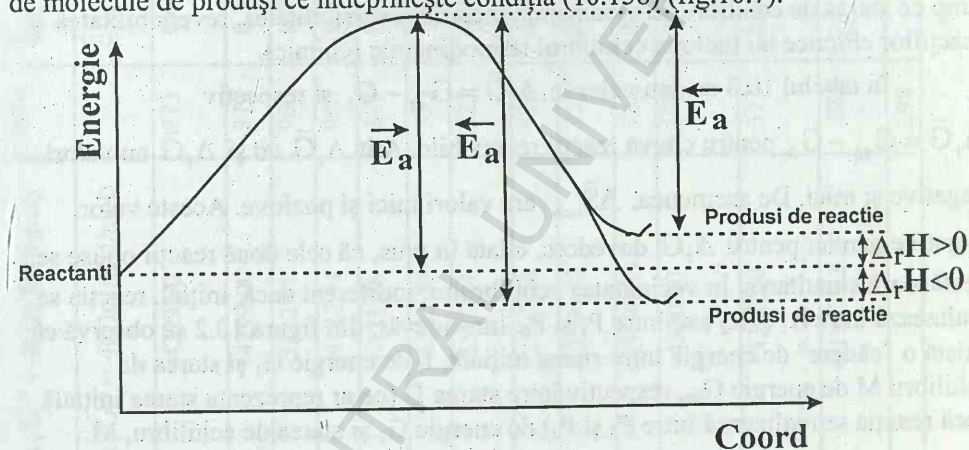


Fig. 10.7

De subliniat că, dacă reacția se realizează între R_1 și R_2 , experimental, întotdeauna se va obține numai ramura IM. Într-adevăr, în acord cu (10.154) și (10.156), viteza de înaintare a reacției ca un tot către starea de echilibru este o rezultantă, $\vec{v} = v^+ - v^-$, și de asemenea $\vec{A} = -\Delta_r \bar{G} = (\partial \bar{G} / \partial \xi)$ reprezintă o rezultantă. În schimb, dacă reacția se realizează între P_3 și P_4 , experimental se obține numai ramura DM (fig.10.2), deși se realizează și reacția inversă între R_1 și R_2 . De îndată ce s-a atins starea de echilibru, concentrațiile produșilor și ale reactanților, ce sînt comparabile, fluctuează în jurul celor de echilibru. La starea de echilibru cele două reacții se simbolizează prin:



De observat că, deși atît procesele de la starea de echilibru (fluctuațiile), cît și reacțiile chimice reversibile ce se derulează simultan pînă la starea de echilibru

se supun principiului reversibilității microscopice, totuși, există o diferență esențială între aceste două tipuri de reversibilitate. Într-adevăr, la starea de echilibru, când procesele (fluctuațiile) sînt total reversibile, variația entropiei este nulă, $dS_{eq} = 0$.

În schimb, în cazul reacțiilor reversibile, ce se derulează în timpul evoluției sistemului către starea de echilibru (v.fig.10.2), variația entropiei este:

$$\Delta \bar{S}_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{mediu} = -\frac{\Delta_r \bar{G}}{T} \quad (10.160)$$

În (10.160), $\Delta \bar{S}_{univ}$ reprezintă variația entropiei globale, sistem și mediu, iar $\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_1$, reprezintă variația energiei Gibbs ce însoțește evoluția reacției ca un tot, de la starea inițială către starea de echilibru M sau, dacă reacția se realizează între P_3 și P_4 , de la starea D către starea M, $\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_2$.

Din această analiză rezultă o concluzie extrem de importantă și anume: în timp ce starea de echilibru termodinamic include reversibilitatea, reversibilitatea reacțiilor chimice nu include echilibrul termodinamic (chimic).

În tabelul 10.3 se dau valorile $\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_1$ și respectiv $\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_2$ pentru cîteva reacții reversibile. Atît $\Delta_r \bar{G}$ cît și $\Delta_r \bar{G}$ au valori negative și mici. De asemenea, $\Delta \bar{S}_{univ}$ are valori mici și pozitive. Aceste valori negative și mici pentru $\Delta_r \bar{G}$ dovedesc, odată în plus, că cele două reacții opuse se desfășoară simultan și în vecinătatea echilibrului, indiferent dacă, inițial, reacția se realizează între R_1 și R_2 sau între P_3 și P_4 . Într-adevăr, din figura 10.2 se observă că există o "cădere" de energie între starea inițială, I, de energie G_1 și starea de echilibru M de energie G_{eq} , respectiv între starea D (ce ar reprezenta starea inițială dacă reacția se realizează între P_3 și P_4) de energie G_2 și starea de echilibru, M.

Reacțiile	$\Delta_r \bar{G}^0 = -RT \ln K$ (J/mol)	T(K)	$\bar{\xi}_{eq}$	$\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_1$ (J)	$\Delta \bar{S}_{univ} = -\Delta_r \bar{G} / T$ (J/K)
$R_1 + R_2 \rightleftharpoons P_3 + P_4$					
$P_3 + P_4 \rightleftharpoons R_1 + R_2$					
$CH_3COOH_{(0)} + HOC_2H_5_{(0)} \rightleftharpoons$ $CH_3COOC_2H_5_{(0)} + H_2O_{(0)}$	-4299,00	373	0,6666	-6814,48	+18,26
$CH_3COOH_{(0)} + H_2O_{(0)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(0)} + HOC_2H_5_{(0)}$	+4299,00	373	0,3333	-2515,43	+6,74
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_2_{(g)}$	-5122,91	960	0,5795	-13830,83	+14,40
$CO_{2(g)} + H_2_{(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	+4122,91	960	0,4205	-8707,50	+9,07
$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$	-6121,86	373	0,8010	-11390,45	+30,53
$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$	+6121,86	373	0,1990	-722,60	+1,93
$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$	-2507,24	523	0,8000	-9558,16	+18,27
$PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$	+2507,24	523	0,2000	-1524,07	+2,91
$I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$	-23590,33	731	0,7769	-26658,68	+36,46
$2HI_{(g)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + H_{2(g)}$	+23590,33	731	0,2231	-3068,36	+4,19
$CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightleftharpoons CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_3$	-4300,00	373	0,8000	-49991,53	+13,38
$CH_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - CH_3 \rightleftharpoons CH_3(CH_2)_2CH_3$	+4300,00	373	0,2000	-276,3	+0,74
$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(0)}$	-919779,3	298	$\xi_{eq} \rightarrow 1$	-919779,3	+3086,65
Reacția inversă nu se realizează		298	0	0	

Deoarece reacțiile reversibile se supun principiului reversibilității microscopice, acestea au câteva proprietăți esențiale:

- dacă reacția directă se derulează printr-un anumit număr de intermediari, atunci și reacția inversă se desfășoară prin același număr de intermediari.

- dacă reacția directă se desfășoară printr-un mecanism reacțional, și reacția inversă se desfășoară prin același mecanism.

- dacă reacția directă se realizează în prezența unui catalizator, atunci și reacția inversă se derulează în prezența aceluiași catalizator.

Toate aceste caracteristici dovedesc că reacția directă și reacția inversă urmează aceeași cale de reacție. În cazul discutat, în acord cu figura 10.2, calea IMD – DMI.

Așa cum s-a menționat, reacțiile reversibile se realizează ori de câte ori $\Delta_r G^0 \cong RT$.

În schimb, dacă $\Delta_r G^0 \gg RT$, atunci $\xi_{eq} \rightarrow 1$ și se realizează numai reacția directă când $\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_1 = G_2 - G_1$ este foarte mare (v.fig.10.1).

Reacția inversă nu se mai poate realiza în aceleași condiții deoarece nu mai există o „cădere” de energie. Într-adevăr, în acest caz $G_2 = G_{eq}$ (vezi figura 10.1) și deci

$$\Delta_r \bar{G} = G_{eq} - G_2 = G_2 - G_2 = 0 \quad (10.161)$$

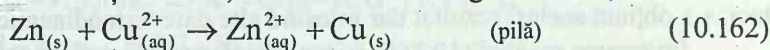
Toate reacțiile pentru care $\xi_{eq} \rightarrow 1$ sînt ireversibile. Niciodată reacția inversă, dintre P_3 și P_4 , nu se poate realiza în aceleași condiții energetice în care s-a desfășurat reacția directă. În schimb, dacă se intervine din afara sistemului cu energie, unele reacții se pot inversa. De exemplu, reacțiile din pila Daniel sau din acumulatorul cu Pb. Însă, chiar în aceste cazuri nu se poate afirma că reacția inversă este reversibilă cu reacția directă, deoarece cele două reacții nu se desfășoară simultan și nici în aceleași condiții energetice. Acest tip de reacții face parte din subclasa reacțiilor ireversibile – inversabile.

Marea majoritate a reacțiilor sînt ireversibile – neinvertibile ca, de exemplu, reacțiile de combustie. Aceste două subclase le vom studia în continuare.

10.1.16.2 Reacții ireversibile – inversabile

Din această subclasă putem cita: reacțiile de oxido-reducere în pila Daniel, în acumulatorul cu Pb și altele.

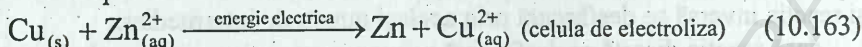
În pila Daniel reacția directă, cu furnizare de energie electrică, este:



Variația energiei Gibbs standard are valoarea:

$$\Delta_r G^0 = -ZFE^0 = -2 \times 96486 \times 1,1 = -212,27 \text{ kJ}$$

Reacția poate fi inversată dacă, din exterior, se aplică o tensiune electromotoare puțin mai mare și de semn contrar decât tensiunea electromotoare a pilei. În acest caz pila s-a transformat într-o celulă de electroliză:

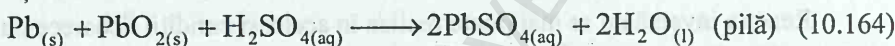


De observat că reacția inversă (10.163) nu este naturală și nu se realizează simultan cu reacția directă (10.162), ca în cazul reacțiilor reversibile (opuse), ci se face cu consum de energie electrică din exterior și în sisteme concepute de om.

Dacă reacția (10.162) s-ar realiza prin imersarea unei bare de Zn într-o soluție de CuSO_4 , cînd:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}}^0 - \Delta_f G_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}}^0 = -147,21 - (+64,98) = -212,20 \text{ kJ}$$

niciodată reacția inversă nu s-ar realiza nici chiar prin consum de energie termică din afară. Deci, depinde de natura sistemului pentru a inversa reacția prin consum de energie și chiar de natura energiei. În pila discutată spațiul anodic este separat de spațiul catodic și pentru inversarea reacției s-a utilizat energie electrică. Aceleași observații în cazul acumulatorului cu Pb.

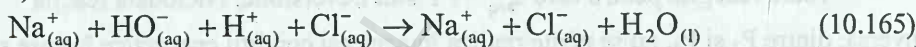


cu

$$\Delta_r G^0 = -ZFE^0 = -2 \cdot 96486 \cdot 1,99 = -384,01 \text{ kJ}$$

Alte exemple de reacții ireversibile – inversabile

- reacția de neutralizare



cu

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^0 - \Delta_f G_{\text{HO}_{(aq)}^-}^0 = -237,24 - (-157,3) = -79,94 \text{ kJ}$$

de unde,

$$K_{298} = \exp(-\Delta_r G^0 / RT) = 1,03 \cdot 10^{14}$$

Putem calcula constanta de echilibru pentru reacția de neutralizare luînd în considerație activitatea $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{H^+} și a_{H^-} la starea de echilibru (v.10.165):

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{H}^-}} = \frac{1}{10^{-7} \cdot 10^{-7}} = 10^{14} \quad \text{cu} \quad \xi_{\text{eq}} \rightarrow 1.$$

Deci, s-a obținut același rezultat dar folosind alte date termodinamice.

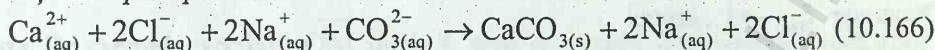
Inversarea reacției (10.165) se realizează prin electroliza soluției apoase de NaCl cînd rezultă H_2 și Cl_2 iar în celula de electroliză rămîn ioni $\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$:

Obținerea $\text{HCl}_{(aq)}$ se face în acord cu reacția:



În timp ce reacția directă de neutralizare (10.165) se desfășoară spontan și fără consum de energie, reacția inversă se realizează cu consum de energie pentru electroliză, iar sinteza $\text{HCl}_{(\text{g})}$ decurge printr-un mecanism complex (reacții în lanț).

- reacțiile de precipitare:



cu

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_f G^0_{\text{CaCO}_3(\text{s})} - (\Delta_f G^0_{\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}} + \Delta_f G^0_{\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}})$$

$$= -1133,29 - (553,04 - 528,10) = -52,15 \text{ kJ}$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^0 / 8,314 \cdot 298) = 1,38 \cdot 10^9$$

Cu această valoare, obținută din date termodinamice, se poate calcula solubilitatea, S , și produsul de solubilitate, K_s , a $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$.

$$K = \frac{a_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}} = 1,38 \cdot 10^9$$

De unde,

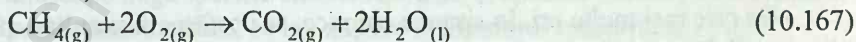
$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = S = 2,68 \cdot 10^{-5} \text{ [mol/L]}; \quad K_s = 7,22 \cdot 10^{-10}$$

Experimental, solubilitatea $S = 6,9 \cdot 10^{-5}$ și $K_s = 4,76 \cdot 10^{-9}$

Reacția directă de precipitare (10.166) se desfășoară spontan, fără consum de energie. În schimb, reacția inversă se realizează numai cu consum de energie (descompunerea CaCO_3) și prin mai multe etape. Deși reacțiile de mai sus, și multe altele, sînt inversabile, conducînd exact la reactanții de plecare, așa cum am mai precizat, cele două reacții, reacția directă și reacția inversă, nu pot fi încadrate în clasa reacțiilor reversibile deoarece nu se desfășoară simultan și nici în același mediu de reacție sau în aceleași condiții energetice.

10.1.16.3 Reacții ireversibile – neinvertibile

Aceste reacții se realizează cînd $|\Delta_r G^0|$ are o valoare mare (negativă). De exemplu, în reacția de combustie,



$$\Delta_r G^0_{298} = -919,78 \text{ kJ} \Rightarrow K = \exp(-\Delta_r G^0 / RT) = e^{371,24}$$

Dacă $n_{\text{CH}_4} = 1 - \xi$; $n_{\text{O}_2} = 2(1 - \xi)$; $n_{\text{CO}_2} = \xi$ și $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2\xi$

iar $x_{\text{CH}_4} = (1 - \xi)/3$; $x_{\text{O}_2} = 2(1 - \xi)/3$; $x_{\text{CO}_2} = \xi/3$ și $x_{\text{H}_2\text{O}} = 2\xi/3$

atunci, din (10.15):

$$G = \sum n_i G_{m_i}^0 + RT \sum n_i \ln x_i$$

obținem:

$$G_{(\xi)} = (1 - \xi) \left(G_{\text{mCH}_4}^0 + 2(1 - \xi) G_{\text{mO}_2}^0 + \xi G_{\text{mCO}_2}^0 + 2\xi G_{\text{mH}_2\text{O}}^0 \right) + RT \left[(1 - \xi) \ln \frac{1 - \xi}{3} + 2(1 - \xi) \ln \frac{2(1 - \xi)}{3} + \xi \ln \frac{\xi}{3} + 2\xi \ln \frac{2\xi}{3} \right] \quad (10.168)$$

Deoarece $\xi_{\text{eq}} \rightarrow 1$, atunci

$$\lim_{\xi \rightarrow 1} G_{(\xi)} = G_{\text{mCO}_2}^0 + 2G_{\text{mH}_2\text{O}}^0 + RT \left(1 \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3} \right) = G_{\text{eq}} = G_2$$

De unde,

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G} &= G_{\text{eq}} - G_1 = G_2 - G_1 = G_2^0 - G_1^0 = \\ &= (\Delta_f G_{\text{CO}_2}^0 + 2\Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0) - (\Delta_f G_{\text{CH}_4}^0) = -919,78 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (10.169)$$

iar pentru reacția inversă,

$$\Delta \bar{G} = G_{\text{eq}} - G_2 = G_2 - G_2 = 0 \quad (10.170)$$

Întrucît $G_{\text{eq}} = G_2 =$ energia Gibbs a produșilor de reacție, $\Delta \bar{G} = 0$ și deci, așa cum se observă și din figura 10.1, nu există o „cădere” de energie pentru ca reacția să se desfășoare și în sens invers. Pentru a inversa reacția (10.167) ar trebui ca produșii de reacție, CO_2 și H_2O (doi compuși extrem de stabili termodinamic), să primească energie din afară astfel ca energia acestora să fie mai mare decât a reactanților de plecare, CH_4 și O_2 , adică, să existe o „cădere” de energie (v.tab.10.7). Însă, chiar dacă moleculele de CO_2 și H_2O sînt aduse la starea energetică corespunzătoare, niciodată din CO_2 și H_2O nu vor rezulta numai CH_4 și O_2 . Întotdeauna vor rezulta și alți compuși. Mecanismul de reacție dintre CO_2 și H_2O , la temperaturi înalte, este extrem de complex deoarece la aceste temperaturi energia acumulată se distribuie pe toate gradele de libertate de vibrație și electronică. În acest fel vor apărea multe canale de reacție și deci, căi de reacție. Din acest motiv aceste reacții sînt ireversibile și neinvertibile.

10.2. Echilibrul chimic în sisteme cu reacții simultane

10.2.1. Reacții chimice liniar independente

De cele mai multe ori, în sisteme chimice, se desfășoară simultan mai multe reacții. Pentru calculul constantelor de echilibru și descrierea evoluției temporale a sistemului este necesar ca, din numărul total de reacții, să se stabilească numai reacțiile chimice liniar independente.

Din teoria algebrei liniare se cunoaște că n vectori sînt liniar independenți dacă nici unul dintre aceștia nu poate fi redat printr-o combinație liniară de ceilalți vectori. Numărul n de vectori liniar independenți formează *baza spațiului*

n -dimensional, R^n . De exemplu, în cazul spațiului tridimensional, R^3 , cei trei vectori x, y, z sînt liniari independenți dacă

$$\alpha_1 \bar{x} + \alpha_2 \bar{y} + \alpha_3 \bar{z} = 0, (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \in F) \quad (10.171)$$

Egalitatea (10.171) implică $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$. Aceasta înseamnă că nici unul din cei trei vectori nu poate fi scris ca o combinație liniară de ceilalți. Oricare alt vector din spațiul R^3 poate fi scris ca o combinație liniară de vectori ce formează baza. De exemplu, vectorul $\overrightarrow{OM}$ poate fi scris ca o combinație liniară a vectorilor ce formează baza spațiului R^3 ,

$$\overrightarrow{OM} = \alpha_1 \bar{x} + \alpha_2 \bar{y} + \alpha_3 \bar{z}$$

Teoria algebrei liniare va fi aplicată în cazul reacțiilor chimice pentru a găsi reacțiile liniar independente. De exemplu, în sistemul chimic format din speciile chimice C și O_2 , pot fi scrise următoarele reacții:



De observat că reacția (c) este o combinație liniară dintre (a) și (b). Într-adevăr, $(a) + (b) = (c)$. De asemenea, reacția (d) este o combinație liniară dintre (a) și (c), adică $2(a) - (c) = (d)$. Rezultă că numărul de reacții liniar independente este doi, de exemplu primele două sau ultimele două.

Pentru caracterizarea sistemelor chimice din punct de vedere termodinamic și cinetic trebuie să se ia în considerație numai reacțiile liniar independente.

Reacțiile liniar independente nu sînt neapărat și reacții elementare, ireductibile.

Metodele de determinare a reacțiilor liniar independente comportă unele precizări impuse de natura speciilor din sistem și de scopul urmărit de către experimentator, observator. Din acest motiv se întîlnesc următoarele două cazuri:

a) Se cunosc numai reactanții inițiali ce au fost introduși în reactor și produșii finali. Reactanții inițiali introduși în reactor și produșii rezultați din reactor poartă numele de *specii externe*.

b) Se cunosc, pe lîngă speciile chimice externe, și speciile chimice intermediare.

Speciile intermediare, ce iau naștere în interiorul reactorului, se mai numesc și *specii interne*.

În ambele cazuri, pentru determinarea reacțiilor chimice liniar independente, se impune cunoașterea matricei coeficienților stoechiometrici.

Corespunzător acestor două situații reale s-au dezvoltat două metode pentru determinarea matricei stoechiometrice:

1. Matricea stoechiometrică se determină prin calcule de algebră liniară cunoscînd numai speciile chimice externe.

2. Matricea stoechiometrică se scrie direct pe baza reacțiilor chimice ce constituie mecanismul reacțional. Acesta din urmă a fost scris pe baza speciilor chimice interne.

10.2.2. Matricea stoechiometrică și atomică. Metoda 1

Ecuția stoechiometrică, în cazul unei singure reacții chimice, este dată de (2.68)

$$\sum_i v_i M_i = 0$$

Dacă în sistem se desfășoară mai multe reacții chimice atunci ecuația stoechiometrică este dată de (2.81):

$$\sum_{i=1}^c v_{pi} M_i = 0 \quad (p = \overline{1, r})$$

În scriere matricială, (2.81) ia forma:

$$\begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1m} & \dots & v_{1c} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2m} & \dots & v_{2c} \\ \vdots & & & & & \\ v_{m1} & v_{m2} & \dots & v_{mm} & \dots & v_{mc} \\ \vdots & & & & & \\ v_{r1} & v_{r2} & \dots & v_{rm} & \dots & v_{rc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ M_c \end{pmatrix} = 0 \quad (10.172)$$

unde $M = (M_1, M_2, \dots, M_m, \dots, M_c)^T$ reprezintă vectorul coloană al speciilor moleculare iar

$$v = \begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1m} & \dots & v_{1c} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2m} & \dots & v_{2c} \\ \vdots & & & & & \\ v_{r1} & v_{r2} & \dots & v_{rm} & \dots & v_{rc} \end{pmatrix} \quad (10.173)$$

reprezintă matricea coeficienților stoechiometrici. Cu notațiile de mai sus, un set de reacții chimice de forma (2.81) poate fi redat prin ecuația matriceală:

$$vM = 0 \quad (10.174)$$

Pentru a găsi numărul de reacții liniar independente trebuie să se introducă și noțiunea de matrice atomică.

Orice specie moleculară, M_i , formată din speciile atomice, A_j ($j = \overline{1, n}$), poate fi redată prin vectorul molecular:

$$M_i = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} \cdot A_j \quad (i = \overline{1, c}) \quad (10.175)$$

În (10.175), β_{ij} reprezintă numărul de atomi A_j (de tip j) din molecula M_i . Din (10.175) obținem:

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ M_C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1m} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2m} & \dots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \beta_{m1} & \beta_{m2} & \dots & \beta_{mm} & \dots & \beta_{mn} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \beta_{c1} & \beta_{c2} & \dots & \beta_{cm} & \dots & \beta_{cn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ A_n \end{pmatrix} \quad (10.176)$$

sau

$$M = \beta \cdot A \quad (10.177)$$

unde β reprezintă matricea atomică iar A vectorul coloană format din mulțimea atomilor $\{A_j\}$. În general, matricea β este dreptunghiulară, deoarece numărul de specii atomice este mai mic decât numărul de specii moleculare ($r < c$). Dacă se introduce (10.177) în (10.174), rezultă:

$$v\beta A = 0 \quad (10.178)$$

În acord cu legea conservării atomilor într-un sistem reactant avem:

$$v\beta = 0 \quad (10.179)$$

$$\begin{pmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1m} & \vdots & \dots & v_{1c} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & v_1 & \vdots & v_2 & & \vdots \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ v_{r1} & v_{r2} & \dots & v_{rm} & \vdots & \dots & v_{rc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1m} & \vdots & \dots & \beta_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{m1} & \beta_{m2} & \dots & \beta_{mm} & \vdots & \dots & \beta_{mn} \\ \dots & \dots & & \dots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \beta_{c1} & \beta_{c2} & \dots & \beta_{cm} & \vdots & \dots & \beta_{cn} \end{pmatrix} = 0 \quad (10.180)$$

De cele mai multe ori, matricea atomică β are rangul m și nu n , cu $m < n$ (v.10.176). Dacă $m < n$, atunci, din matricea β , se iau primele m linii și m coloane.

Matricea rezultată are dimensiunea $m \times m$ și se notează cu β_1 (v.10.180).

Matricea de dimensiune $(c - m) \times m$ se notează cu β_2 .

Deoarece, matricea atomică are rangul m , atunci, din matricea stoechiometrică, luăm matricea v_1 de dimensiune $r \times m$ și matricea v_2 de dimensiune $r \times (c-m)$.

Cu aceste notații, din (10.180), se obține:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \text{c coloane} \\ \hline v_1 \quad v_2 \\ \hline m \quad c-m \\ \text{coloane} \quad \text{coloane} \end{array} \times \begin{array}{|c|} \hline m \\ \text{coloane} \\ \hline \beta_1 \\ \hline m \text{ linii} \\ \hline \beta_2 \\ \hline c-m \text{ linii} \end{array} = 0 \quad (10.181)$$

Din (10.181) se obține:

$$v_1 = -v_2 \beta_2 \beta_1^{-1} \quad (10.182)$$

cu condiția ca β_1 să fie o matrice nesingulară.

Fără a pierde din generalitate, se poate considera că $v_2 = E$, unde E reprezintă matricea unitate de ordinul $d = c-m$, unde d reprezintă rangul matricei stoechiometrice, m este rangul matricei atomice iar c numărul de componenți. Cu aceste precizări, din (10.182), rezultă matricea stoechiometrică a reacțiilor chimice:

$$v = \begin{bmatrix} -\beta_2 \beta_1^{-1} & E \end{bmatrix} \quad (10.183)$$

Gibbs demonstrează că rangul d al matricei stoechiometrice v este egal chiar cu numărul reacțiilor liniar independente.

Între rangul d al matricei stoechiometrice v , rangul m al matricei atomice β și numărul speciilor chimice, c (specii externe sau interne), există relația:

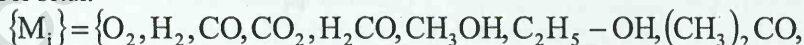
$$d = c - m \quad (10.184)$$

Această relație exprimă *regula stoechiometrică a lui Gibbs*. Deci, numărul de reacții liniar independente este dat de diferența dintre numărul de specii chimice, c , participante la reacții și rangul, m , al matricei atomice β_1 .

De îndată ce s-a găsit matricea stoechiometrică, din ecuația stoechiometrică (10.174) se determină reacțiile chimice liniar independente.

Aplicația 10.19

Fie setul:



$\text{CH}_3\text{CHOCH}_4, \text{H}_2\text{O}$ } și componentele atomice H, O, C. Să se găsească reacțiile liniar independente și substanțele dependente, numite și *substanțe cheie*, pentru amestecul de mai sus.

Rezolvare

Conform cu (10.177):

$$\mathbf{M} = \beta \mathbf{A}$$

avem:

$$\begin{pmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CHO} \\ \text{CH}_4 \\ \text{H}_2\text{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{H} & \text{O} & \text{C} \\ 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 4 & 1 & 1 \\ 6 & 1 & 2 \\ 6 & 1 & 3 \\ 4 & 1 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{pmatrix}$$

Din matricea β se iau primele m linii, ce formează matricea β_1 :

$$\beta_1 = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \det \beta_1 = -4$$

Deci, rangul matricei β este $m=3$. Rezultă că speciile chimice liniar independente sînt O_2 , H_2 și CO . Numărul de reacții liniar independente este dat de (10.184):

$$d = c - m = 11 - 3 = 8$$

Se observă că numărul de reacții liniar independente este egal cu numărul speciilor chimice dependente din vectorul moleculă. În reacțiile liniar independente, ca reactanți figurează întotdeauna speciile chimice liniar independente; în cazul acesta O_2 , H_2 și CO .

Pentru reacțiile independente, matricea stoechiometrică $\mathbf{v}$ are dimensiunea 8×11 .

În acord cu (10.183) trebuie să calculăm mai întâi β_1^{-1} . În acest scop, se scrie β_1^T și de aici se calculează matricea adjuncă, β_1^* .

$$\beta_1^T = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \beta_1^* = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix}$$

Se calculează elementele matricei β_1^* din β_1^T .

$$A_{11} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 0; A_{12} = -\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = -2; A_{13} = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

$$A_{21} = -\begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = -2; A_{22} = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 0; A_{23} = -\begin{vmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

$$A_{31} = \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 2; A_{32} = -\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} = 0; A_{33} = \begin{vmatrix} 0 & 2 \\ 2 & 0 \end{vmatrix} = -4$$

Deci,

$$\beta_1^* = \begin{pmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -2 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & -4 \end{pmatrix}$$

Dar

$$\beta_1^{-1} = \frac{\beta_1^*}{\det \beta_1} = \begin{pmatrix} \frac{A_{11}}{\det \beta_1} & \frac{A_{12}}{\det \beta_1} & \frac{A_{13}}{\det \beta_1} \\ \frac{A_{21}}{\det \beta_1} & \frac{A_{22}}{\det \beta_1} & \frac{A_{23}}{\det \beta_1} \\ \frac{A_{31}}{\det \beta_1} & \frac{A_{32}}{\det \beta_1} & \frac{A_{33}}{\det \beta_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

De unde, conform cu (10.183), avem:

$$\beta_2 \beta_1^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 4 & 1 & 1 \\ 6 & 1 & 2 \\ 6 & 1 & 3 \\ 4 & 1 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ -1/2 & 3 & 2 \\ -1 & 3 & 3 \\ -1/2 & 2 & 2 \\ -1/2 & 2 & 1 \\ 1/2 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

și încă (v. 10.183),

$$v = \begin{bmatrix} -\beta_2 \beta_1^{-1} & E \end{bmatrix} = \begin{array}{c|c} \text{independente} & \text{dependente} \\ \hline \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & -3 & -2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -3 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & -2 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1/2 & -2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array} \quad (10.185)$$

Luind în considerație ecuația stoechiometrică (10.174):

$$vM = 0$$

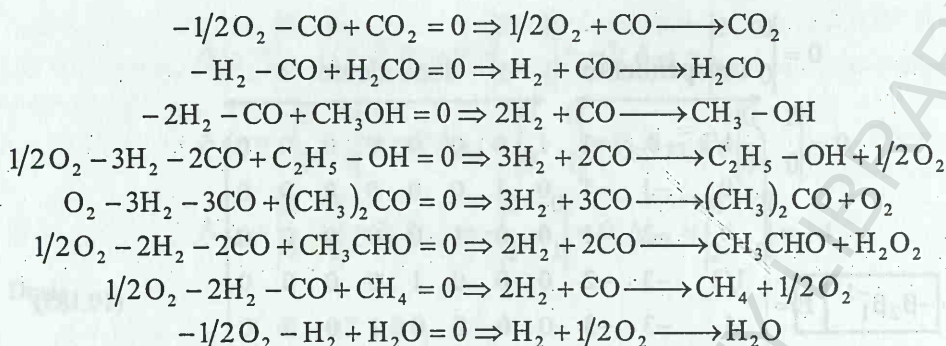
și (10.185), se obțin reacțiile stoechiometrice linear independente. Într-adevăr, efectuind produsul:

$$\begin{pmatrix} -1/2 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & -3 & -2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -3 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & -2 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1/2 & -2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} O_2 \\ H_2 \\ CO \\ CO_2 \\ H_2CO \\ CH_3OH \\ C_2H_5OH \\ (CH_3)_2CO \\ CH_3CHO \\ CH_4 \\ H_2O \end{pmatrix} = 0 \quad (10.185)$$

independente (m)

dependente, (c-m)=nr.
reacțiilor independente

obținem reacțiile linear independente și substanțele linear dependente. Primele trei substanțe, O_2 , H_2 și CO , sînt independente, iar ultimele nu. Iată reacțiile:



Deci, numărul reacțiilor liniar independente este egal cu 8. Substanțele cheie sînt ultimele opt din vectorul coloană M. Trebuie subliniat că sistemul de d reacții independente ($d=c-m$) poate fi oricare, cu condiția ca $v\beta = 0$. Orice sistem de ecuații liniar independente se numește sistem al reacțiilor de bază.

De remarcat că primele specii din vectorul molecula sînt liniar independente. Mereu trebuie trecute acestea primele, apoi celelalte care sînt liniar dependente de speciile liniar independente.

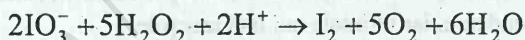
10.2.3 Obținerea matricei stoechiometrice. Metoda a 2-a

În acest caz, matricea stoechiometrică se scrie pe baza reacțiilor ce formează mecanismul reacțional. Mecanismul reacțional se propune luînd în considerație speciile chimice intermediare (interne): radicali, ioni, molecule excităte, centri activi de pe suprafața catalizatorilor etc. Reacțiile ce formează mecanismul reacțional sînt reacții elementare sau pseudoelementare. Avînd reacțiile elementare, posibile din punct de vedere termodinamic și cuantic, se poate scrie matricea coeficienților stoechiometrici, luînd în considerație ecuația stoechiometrică (10.174) ($vM = 0$).

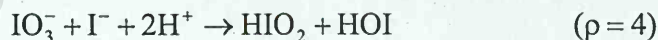
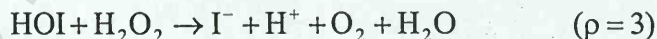
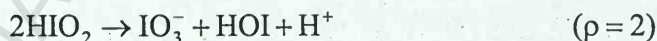
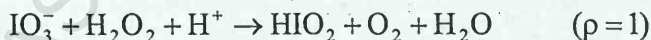
Rangul matricei stoechiometrice este egal chiar cu numărul reacțiilor liniar independente.

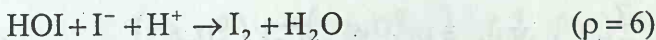
Aplicația 10.20

Pentru reacția globală de reducere a ionului iodat IO_3^- la I_2 , de către H_2O_2 , în mediu acid,



s-a propus următorul mecanism reacțional:





Să se găsească reacțiile liniar independente.

Rezolvare

Pentru reacțiile R_p ($\rho = \overline{1,6}$) ecuația stoechiometrică $\nu M = 0$ se scrie (coeficienții stoechiometrici ai reactanților se iau cu -):

$$\begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -2 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{IO}_3^- \\ \text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{H}^+ \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{O}_2 \\ \text{HIO}_2 \\ \text{HOI} \\ \text{I}^- \\ \text{I}_2 \end{pmatrix} = 0$$

Rangul matricei stoechiometrice, ν , este $d = 4$. Rezultă că numai patru reacții, din cele șase, sînt liniar independente. Două dintre acestea pot fi scrise sub forma de combinații liniare cu unele din cele patru liniar independente. Într-adevăr, $(R_1) = (R_3) + (R_4)$ și $(R_5) = (R_2) + (R_4)$.

În acest caz, pentru a descrie evoluția temporală a speciilor chimice intermediare trebuie să fie luate în considerație numai reacțiile (R_2) , (R_3) , (R_4) și (R_6) liniar independente, fără a afecta dinamica sistemului, concentrația speciilor intermediare etc.

10.2.4 Calculul compoziției de echilibru în sisteme cu reacții simultane

Teoria generală, necesară pentru calculul compoziției de echilibru în cazul sistemelor cu multe reacții liniar independente, este dată în ediția I a acestei cărți.

Aici, vom considera sisteme cu două sau trei reacții liniar independente, în care speciile chimice, M_i , participă la aceste reacții.

Pentru un sistem cu o singură reacție chimică, în acord cu (2.71) avem:

$$n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$$

sau, dacă ne raportăm la mărimi intensive (2.75),

$$c_i = c_{0i} + \nu_i \hat{x}$$

În cazul sistemelor cu reacții simultane, ecuațiile (2.71) și (2.75) iau forma:

$$n_i = n_{0i} + \sum_{p=1}^r \nu_{ip} \xi_p \quad (i = \overline{1, c}) \quad (10.186)$$

respectiv,

$$c_i = c_{0i} + \sum_{\rho=1}^r v_{i\rho} \hat{x}_\rho \quad (i = \overline{1, c}) \quad (10.187)$$

Evident, pentru fiecare reacție, ρ , la echilibru este valabilă o ecuație de forma (8.23):

$$\sum_{i=1}^c v_{i\rho} \mu_i = 0 \quad (\rho = \overline{1, r}) \quad (10.188)$$

De asemenea, pentru fiecare reacție, ρ , la echilibru, se poate scrie o constantă de echilibru,

$$K_{a,\rho} = \prod_{i=1}^c (a_i)^{v_{i\rho}} \quad (\rho = \overline{1, r}) \quad (10.189)$$

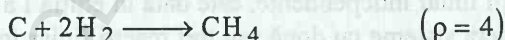
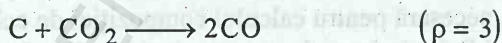
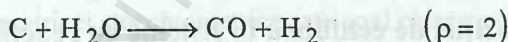
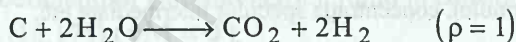
Calculul compoziției de echilibru în cazul sistemelor cu reacții simultane este destul de dificil. Din acest motiv, mai întâi trebuie găsite reacțiile liniar independente, apoi eliminate reacțiile pentru care constantele de echilibru sînt cu cîteva ordine de mărime mai mici decît constantele de echilibru pentru reacții considerate foarte importante. Însă, utilizînd metodele numerice și tehnicile actuale de calcul, se pot lua în considerație chiar toate reacțiile liniar independente.

Aplicația 10.21

Să se calculeze compoziția de echilibru, exprimată în fracții molare, a speciilor moleculare $H_2O, CO, CO_2, H_2, CH_4$, specii ce apar într-un reactor în care se găsește carbon pur și apă la $p=1$ atm și temperatura cuprinsă între 600 și 1600 K.

Rezolvare

Reacțiile posibile în astfel de condiții, în reactor, sînt:



Pentru început, vom considera toate reacțiile. Luînd în considerație (10.189), avem:

$$K_{f,1} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{CO_2}^0 - 2\Delta_r G_{H_2O}^0}{RT}\right) = \frac{f_{CO_2} f_{H_2}^2}{a_c f_{H_2O}^2} \left(\frac{1}{p_0}\right)^{\sum v_i} \quad (10.190a)$$

$$K_{f,2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{CO}^0 - \Delta_r G_{H_2O}^0}{RT}\right) = \frac{f_{CO} f_{H_2}}{a_c f_{H_2O}} \left(\frac{1}{p_0}\right)^{\sum v_i} \quad (10.190b)$$

$$K_{f,3} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{2\Delta_r G_{CO}^0 - \Delta_r G_{CO_2}^0}{RT}\right) = \frac{f_{CO}^2}{a_c f_{CO_2}} \left(\frac{1}{p_0}\right)^{\sum v_i} \quad (10.190c)$$

$$K_{f,4} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_4^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{\text{CH}_4}^0}{RT}\right) = \frac{f_{\text{CH}_4}}{a_{\text{C}} f_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{1}{p_0}\right)^{\sum \nu_i} \quad (10.190d)$$

$$K_{f,5} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_5^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{\text{CO}_2}^0 - \Delta_f G_{\text{CO}}^0 - \Delta_f G_{\text{H}_2\text{O}}^0}{RT}\right) = \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{1}{p_0}\right)^{\sum \nu_i} \quad (10.190e)$$

Deoarece $p_0 = 1 \text{ atm} \Rightarrow \left(\frac{1}{p_0}\right)^{\sum \nu_i} = 1$ și în același timp $K_{f,p}$ sînt adimensionale.

Cu ajutorul acestor ecuații, s-ar putea estima valorile constantelor de echilibru, utilizînd energiile Gibbs de formare standard. Într-adevăr, fiind date $\Delta_f G_{i(298)}^0$:

M_i	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O _(g)
$\Delta_f G_i^0 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right)$	-32,80	-94,26	-12,14	-54,63

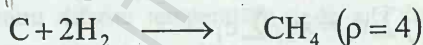
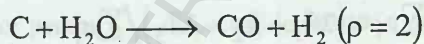
la 600K avem:

$$K_{f,1} = 0,987; K_{f,2} = 0,981; K_{f,3} = 0,976; K_{f,4} = 0,989; K_{f,5} = 1,005$$

În acord cu valorile constantelor de echilibru, nici o reacție nu trebuie eliminată, deoarece posibilitatea de realizare din punct de vedere termodinamic a oricăreia dintre ele este aceeași.

Calculul compoziției de echilibru conform cu (10.204), utilizînd toate reacțiile, este extrem de dificil. Din acest motiv, vom lua în considerație numai reacțiile liniar independente.

Procedînd ca în aplicația 10.19, găsim următoarele reacții liniar independente:



Într-adevăr, reacțiile 3 și 5 sînt combinații liniare ale reacțiilor 1 și 2:

$$r_3 = 2r_2 - r_1$$

$$r_5 = r_1 - r_2$$

La același rezultat se ajunge și dacă se folosesc expresiile constantelor de echilibru, date de (10.190a-10.190e), adică:

$$K_{f,3} = \frac{K_{f,2}^2}{K_{f,1}} = \frac{\left(\frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}}{a_{\text{C}} f_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^2}{\frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{C}} f_{\text{H}_2\text{O}}^2}} = \frac{f_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} f_{\text{CO}_2}} \quad (10.191)$$

și

$$K_{f,5} = \frac{K_{f,1}}{K_{f,2}} = \frac{\frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^2}{a_c f_{\text{H}_2\text{O}}^2}}{\frac{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}}{a_c f_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10.192)$$

Luînd în considerație că $a_c = 1$, carbonul fiind solid, în expresiile $K_{f,p}$ nu se mai ia în considerație și a_c . Presiunea totală fiind $p=1$ atm, fugacitățile sînt egale cu presiunile parțiale, $f_i = p_i$.

Vom considera $c_{\text{O}_2\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol/L}$. În acord cu (10.187), avem:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{O}_2\text{H}_2\text{O}} + \sum_{p=1}^3 v_{ip} \hat{x}_p = 1 - 2\hat{x}_1 - \hat{x}_2$$

$$c_{\text{CO}} = 0 + \hat{x}_2$$

$$c_{\text{CO}_2} = 0 + \hat{x}_1$$

$$c_{\text{H}_2} = 0 + 2\hat{x}_1 + \hat{x}_2 - 2\hat{x}_3$$

$$c_{\text{CH}_4} = 0 + \hat{x}_3$$

$$\sum c_i = 1 + x_1 + x_2 - x_3$$

Fracțiile molare sînt:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O}} / \sum c_i = (1 - 2\hat{x}_1 - \hat{x}_2) / \sum c_i$$

$$x_{\text{CO}} = c_{\text{CO}} / \sum c_i = \hat{x}_2 / \sum c_i$$

$$x_{\text{CO}_2} = c_{\text{CO}_2} / \sum c_i = \hat{x}_1 / \sum c_i \quad (10.193)$$

$$x_{\text{H}_2} = c_{\text{H}_2} / \sum c_i = (2\hat{x}_1 + \hat{x}_2 - 2\hat{x}_3) / \sum c_i$$

$$x_{\text{CH}_4} = c_{\text{CH}_4} / \sum c_i = \hat{x}_3 / \sum c_i$$

Deoarece $p_i = x_i p$, avem:

$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\sum v_i} = K_x \quad (10.194)$$

Vom exprima constantele de echilibru ale celor trei reacții liniar independente în funcție de fracțiile molare date de (10.193):

$$K_{x,1} = \frac{x_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2}^2}{x_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\hat{x}_1 (2\hat{x}_1 + \hat{x}_2 - 2\hat{x}_3)^2}{(1 - 2\hat{x}_1 - \hat{x}_2)^2} \left(\frac{1}{1 + \hat{x}_1 + \hat{x}_2 - \hat{x}_3} \right)^1 \quad (10.195)$$

$$K_{x,2} = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\hat{x}_2 (2\hat{x}_1 + \hat{x}_2 - 2\hat{x}_3)}{(1 - 2\hat{x}_1 - \hat{x}_2)} \left(\frac{1}{1 + \hat{x}_1 + \hat{x}_2 - \hat{x}_3} \right)^1 \quad (10.196)$$

$$K_{x,4} = \frac{x_{CH_4}}{x_{H_2}^2} = \frac{\hat{x}_3(1 + \hat{x}_1 + \hat{x}_2 - \hat{x}_3)^1}{(2\hat{x}_1 + \hat{x}_2 - 2\hat{x}_3)^2} \quad (10.197)$$

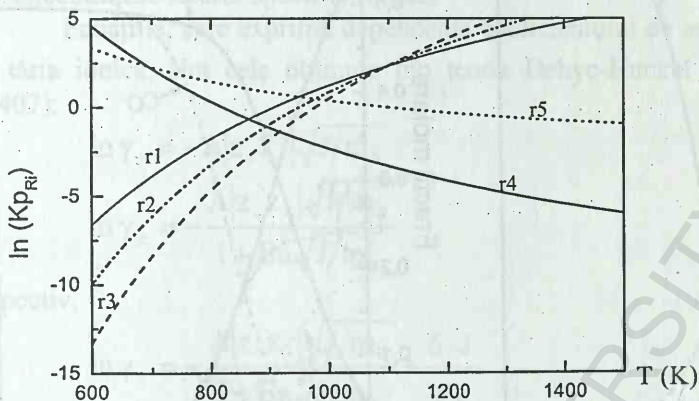


Fig.10.8

Pentru calculul avansării $\hat{x}_\rho$ ($\rho=1,2,4$) la diferite temperaturi în intervalul 600-1500K și de aici a fracțiilor molare de echilibru, trebuie să se determine constantele de echilibru $K_{x,\rho}$ în funcție de temperatură. Dependența $K_e = f(T)$ este dată de ecuația (10.54). În această ecuație, trebuie să se introducă $\Delta_r H_{298}^0 = \sum v_i \Delta_r H_i^0$ pentru fiecare reacție și sumele $\sum v_i a_i, \sum v_i b_i$ calculate din ecuațiile polinomiale $c_{mpi}^0 = a_i + b_i T + \dots$. Dependența $\ln K_{x,\rho} = f(T)$ pentru cazul acesta este dată în fig. 10.8, pentru fiecare dintre reacțiile 1-5.

Cu ajutorul datelor pentru K_x , din ecuațiile (10.195), (10.196) și (10.197) se calculează avansarea $\hat{x}_\rho$ pentru diferite temperaturi și de aici fracțiile molare x_i , ale speciilor moleculare H_2O, CO, CO_2, H_2 și CH_4 .

Dependența, $x_i = f(T)$ este dată în fig. 10.9.a și b.

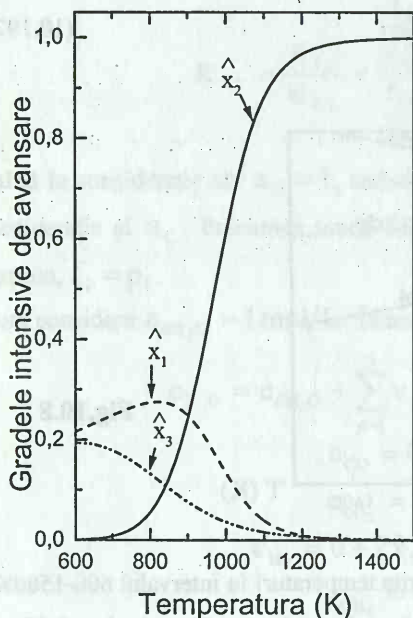


Fig. 10.9 a

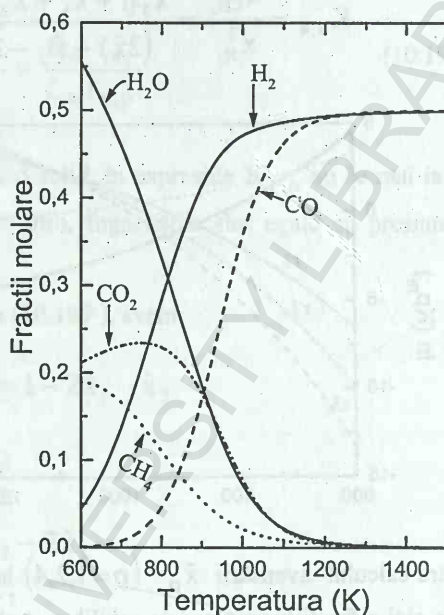
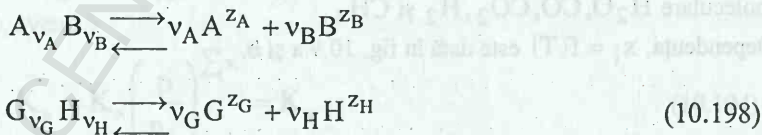


Fig. 10.9 b

10.2.4.a Calculul compoziției în sisteme cu reacții ionice simultane

Reacțiile de ionizare ale acizilor polibazici și procesele de disociere ale electrolitilor ne oferă alte exemple de reacții simultane, de un interes practic și teoretic incontestabil.

Spre exemplificare, vom considera doi electroliti, $A_{v_A} B_{v_B}$ și $G_{v_G} H_{v_H}$, care, în prezența apei, disociază:



În acord cu (10.85) și (10.90), pentru aceste două procese, putem scrie:

$$\ln K_{s(AB)} = \ln \left(c_A^{v_A} c_B^{v_B} \right) = \ln K_{s(AB)}^0 - (v_A + v_B) \ln \gamma_{\pm} \quad (10.199)$$

$$\ln K_{s(GH)} = \ln \left(c_G^{v_G} c_H^{v_H} \right) = \ln K_{s(GH)}^0 - (v_G + v_H) \ln \gamma_{\pm} \quad (10.200)$$

Dificultatea mare în rezolvarea acestor două ecuații, ce caracterizează starea de echilibru, constă în aceea că, deși nu au nici un ion comun, cele două reacții sînt cuplate prin coeficientul de activitate mediu $\gamma_{\pm}$, care este funcție de tăria ionică J :

$$J = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i = \frac{1}{2} (z_A^2 c_A + z_B^2 c_B + z_G^2 c_G + z_H^2 c_H) \quad (10.201)$$

Ecuția (10.201) ne arată că, de fapt, cele două ecuații (10.199) și (10.200) depind de concentrațiile tuturor speciilor ionice.

Ecuțiile, care exprimă dependența coeficientului de activitate mediu, $\gamma_{\pm}$, de tăria ionică, sînt cele obținute din teoria Debye-Huckel (9.405), (9.406) și (9.407):

$$\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{J/m_0}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{J/m_0}}{1 + Ba \sqrt{J/m_0}}$$

respectiv,

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{J/m_0}}{1 + Ba \sqrt{J/m_0}} + \frac{\delta \cdot J}{m_0}$$

În (9.407), așa cum s-a arătat în (9.10.4.2), $\delta = 0,1 |z_+ z_-|$ reprezintă un parametru ajustabil.

Aplicația 10.22

Solubilitatea AgCl în apă la $T=298K$ este $S_{AgCl} = 1,273 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, iar a TlCl este $S_{TlCl} = 1,44 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$. Să se calculeze solubilitățile simultane ale AgCl și TlCl în apă.

Rezolvare

Pentru a calcula solubilitățile simultane ale AgCl și TlCl (formează aceeași soluție), trebuie să se calculeze constantele de solubilitate K_s^0 pentru soluțiile ideale de AgCl și TlCl.

Aceste constante se calculează din ecuația (10.90) sau (10.199):

$$\ln K_s = \ln K_s^0 - (v_+ + v_-) \ln \gamma_{\pm}$$

În această ecuație, $\ln \gamma_{\pm}$ se calculează cu relația de mai sus, (9.407). Tăria ionică J se calculează separat pentru cele două soluții de AgCl și TlCl.

Constanta de solubilitate sau produsul de solubilitate K_s se calculează din solubilitățile experimentale, luînd în considerație (10.94):

$$K_s = (c_{A^{z+}} c_{B^{z-}}) = c^2 = S^2$$

De îndată ce se cunosc constantele K_s^0 pentru AgCl și TlCl, acestea se înlocuiesc din nou în ecuația (10.90) pentru cei doi electroliți, dar pentru calculul tăriei ionice se iau în considerație toți ionii din soluția de AgCl și TlCl.

Luînd $v_{Ag} = v_{Cl} = v_{Tl} = 1$ și $z_{Ag} = z_{Tl} = 1$ și $z_{Cl} = -1$, din (10.90) avem:

$$\ln K_{s(\text{AgCl})}^0 = \ln K_{s(\text{AgCl})} + 2 \ln \gamma_{\pm} = \ln(c_{\text{Ag}} c_{\text{Cl}}) + 2 \ln \gamma_{\pm}$$

Dar $c_{\text{Ag}} = c_{\text{Cl}} = c_{\text{AgCl}}$ și deci această ecuație devine:

$$\ln K_{s(\text{AgCl})}^0 = 2 \ln c_{\text{AgCl}} + 2 \ln \gamma_{\pm(\text{AgCl})} \quad (\text{a})$$

respectiv, pentru TlCl avem:

$$\ln K_{s(\text{TlCl})}^0 = 2 \ln c_{\text{TlCl}} + 2 \ln \gamma_{\pm(\text{TlCl})} \quad (\text{b})$$

Mai întâi se calculează tăria ionică pentru cele două soluții luând:

$$c_{\text{Ag}} = c_{\text{Cl}} = S_{\text{AgCl}} = 1,273 \cdot 10^{-5}; c_{\text{Tl}} = c_{\text{Cl}} = S_{\text{TlCl}} = 1,44 \cdot 10^{-1}$$

$$J_{\text{AgCl}} = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 1,273 \cdot 10^{-5} + 1^2 \cdot 1,273 \cdot 10^{-5}) = 1,273 \cdot 10^{-5}$$

Introducând această valoare în (9.407) și considerând $Ba=1$ (v. 9.10.42), obținem:

$$\ln \gamma_{\pm(\text{AgCl})} = -\frac{1,178\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}} + 0,1J = -\frac{4,203 \cdot 10^{-3}}{1 + 3,568 \cdot 10^{-3}} + 0,1 = -4,186 \cdot 10^{-3}$$

$$J_{\text{TlCl}} = \frac{1}{2} (1^2 \cdot 1,44 \cdot 10^{-1} + 1^2 \cdot 1,44 \cdot 10^{-1}) = 1,44 \cdot 10^{-1}$$

$$\ln \gamma_{\pm(\text{TlCl})} = -\frac{1,178\sqrt{1,44 \cdot 10^{-1}}}{1 + \sqrt{1,44 \cdot 10^{-1}}} + 0,1J = -0,3096$$

Cu aceste valori pentru $\ln \gamma_{\pm(\text{AgCl})}$ și $\ln \gamma_{\pm(\text{TlCl})}$ și de asemenea luând în considerație

$c_{\text{AgCl}} = 1,273 \cdot 10^{-5}$ și $c_{\text{TlCl}} = 1,44 \cdot 10^{-1}$, din ecuațiile (a) și (b) avem:

$$\ln K_{s(\text{AgCl})}^0 = 2 \ln 1,273 \cdot 10^{-5} + 2(-4,186 \cdot 10^{-3}) = -22,551$$

sau

$$K_{s(\text{AgCl})}^0 = 1,607 \cdot 10^{-10}; (K_{s(\text{AgCl})} = c_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Cl}} = 1,620 \cdot 10^{-10})$$

respectiv,

$$\ln K_{s(\text{TlCl})}^0 = 2 \ln 1,44 \cdot 10^{-1} + 2(-0,3096) = -4,4950$$

sau

$$K_{s(\text{TlCl})}^0 = 1,116 \cdot 10^{-2};$$

$$K_{s(\text{TlCl})} = 2,073 \cdot 10^{-2}$$

Pentru a calcula solubilitățile simultane ale sărurilor AgCl și TlCl , aceste valori se introduc în (10.90). Pentru calculul tăriei ionice, se iau în considerație toți ionii, dar, în acest caz, nu se mai cunosc concentrațiile acestora, deoarece s-au modificat solubilitățile. Deci, pentru a găsi solubilitățile simultane, trebuie să se rezolve sistemul de ecuații:

$$\ln(c_{\text{Ag}} c_{\text{Cl}}) = \ln K_{s(\text{AgCl})}^0 - 2 \ln \gamma_{\pm} \quad (\text{c})$$

și

$$\ln(c_{\text{Tl}}c_{\text{Cl}}) = \ln K_{\text{s(TlCl)}}^0 - 2\ln \gamma_{\pm} \quad (\text{d})$$

Aplicând proprietățile logaritmilor și luînd

$$\gamma_{\pm} = \exp\left(-\frac{1,178\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} + 0,1J\right)$$

din (c) și (d) rezultă:

$$c_{\text{Ag}}c_{\text{Cl}} = \frac{K_{\text{s(AgCl)}}^0}{\gamma_{\pm}^2} = 1,607 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{2,356\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} - 0,2 \cdot 0,144\right) \quad (\text{e})$$

$$c_{\text{Tl}}c_{\text{Cl}} = \frac{K_{\text{s(TlCl)}}^0}{\gamma_{\pm}^2} = 1,116 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2,356\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} - 0,2 \cdot 0,144\right) \quad (\text{f})$$

unde

$$J = \frac{1}{2}(c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Tl}^+} + c_{\text{Cl}^-}) = c_{\text{AgCl}} + c_{\text{TlCl}} \quad (\text{g})$$

cu

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} + c_{\text{Tl}^+}$$

Problema care se pune este următoarea: cum se pot determina concentrațiile c_{AgCl} și c_{TlCl} în soluția obținută prin amestecare? Deoarece există o mare diferență între cele două constante de solubilitate și deci între solubilități, se consideră că solubilitatea clorurii de taliiu nu este afectată de prezența clorurii de argint și deci $c_{\text{Tl}} = c_{\text{Cl}} = 0,144 \text{ mol/L}$ și $J = 0,144$. Înlocuind $J = 0,144$ și $c_{\text{Cl}} = 0,144 \text{ mol/L}$ în expresia (e), avem:

$$c_{\text{Ag}}(0,144) = 1,607 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{2,356 \cdot 0,3975}{1,3975} - 0,2 \cdot 0,144\right)$$

de unde,

$$c_{\text{Ag}} = c_{\text{AgCl}} = 2,119 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

În absența TlCl , $c_{\text{Ag}} = 1,273 \cdot 10^{-5}$. În prezența TlCl care introduce ionul comun Cl^- , solubilitatea AgCl se micșorează mult, așa cum s-a arătat în 10.1.10b.

Observație:

Dacă ionul comun duce la o micșorare a solubilității AgCl , în schimb, prezența unui alt electrolit, ca de exemplu NaNO_3 , pe care l-am studiat, duce la o mărire a solubilității AgCl , din cauza tăriei ionice ce acționează asupra coeficientului de activitate mediu (v. aplicația 10.16).

11

TEORIA TERMODINAMICĂ A TRANZIȚIILOR DE FAZĂ

11.1 Tranziții de ordinul I

În subcapitolul 9.3 s-a studiat echilibrul dintre faze, în sisteme monocomponente închise, ca de exemplu echilibrul S-G, S-L și L-G. Fazele unui sistem eterogen închis sînt în echilibru dacă sînt îndeplinite condițiile (9.22):

$$T^\alpha = T^\beta; p^\alpha = p^\beta; \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

În (9.22), α și β desemnează cele două faze în echilibru. Egalitățile potențialelor chimice, la T și p constante, ale aceluiași component în cele două faze implică o afinitate nulă a procesului de trecere a componentului i dintr-o fază în alta (8.24):

$$A_{tr} = -\Delta_{tr}G = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha = 0$$

Deși la starea de echilibru potențialele chimice sînt egale în punctele de tranziție, pantele dreptelor din reprezentarea $\mu = f(T)$ sau $\mu = f(p)$ au valori diferite pentru cele două faze (fig. 11.1 a și b).

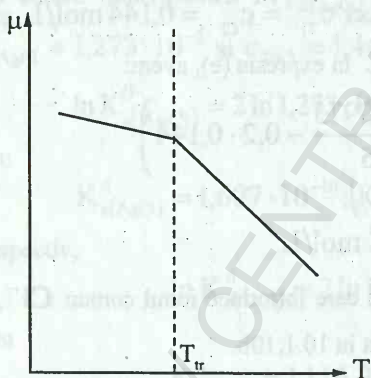


Fig. 11.1 a

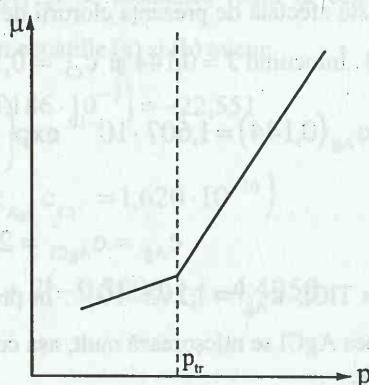


Fig. 11.1 b

Într-adevăr, în acord cu (8.28) și (8.30), avem:

$$\left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_p = -S_m^\beta + S_m^\alpha = -(S_m^\beta - S_m^\alpha) - \Delta_{tr}S_m = -\frac{\Delta_{tr}H_m}{T} \quad (11.1)$$

respectiv,

$$\left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p}\right)_T = V_m^\beta - V_m^\alpha = \Delta_{tr} V_m \quad (11.2)$$

În acord cu (11.1) și (11.2) rezultă că trecerea de la o stare de agregare la alta (S-G sau L-G) se face cu o mare variație de entropie, de entalpie și de volum (fig. 11.2 a, b și c).

Capacitatea calorică, $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, este dată de panta dreptei (curbei) din reprezentarea $H = f(T)$. La trecerea de la o stare de agregare la alta, entalpia sistemului variază suficient de mult pentru o variație infinit mică a temperaturii, aceasta pentru că, la T_{tr} , energia absorbită sub formă de căldură de către sistem este folosită numai pentru a realiza tranziția și nu pentru a-și ridica temperatura.

Din acest motiv, tranziția de la o stare de agregare la alta se caracterizează printr-o capacitate calorică "infinită" (fig. 11.2.d).

În acord cu teoria generală a tranzițiilor de fază a lui Ehrenfest, o tranziție este de ordinul I dacă:

- potențialele chimice în punctele de tranziție variază continuu, adică sînt egale pentru cele două faze în echilibru (v. fig. 11.1a și b)
- derivatele de ordinul I ale potențialului chimic, în raport cu T și p , în punctele de tranziție prezintă discontinuități (dreptele au pante diferite (v. relațiile 11.1 și 11.2 și figurile 11.1 a și b)).
- entropia, entalpia, volumul și capacitatea calorică prezintă discontinuități în punctele de tranziție (v. fig. 11.2).

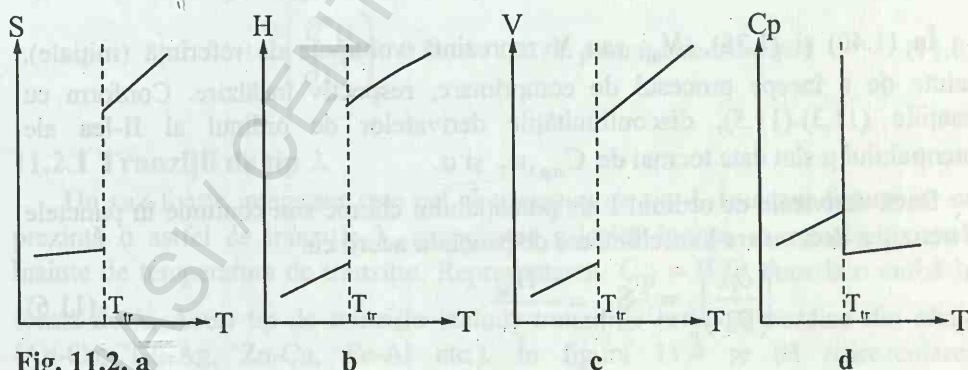


Fig. 11.2. a

b

c

d

În clasa tranzițiilor de ordinul I intră tranzițiile de la o stare de agregare la alta.

11.2 Tranziții de ordinul II

O tranziție de fază este de ordinul II dacă potențialele chimice și derivatele de ordinul I ale potențialelor chimice sînt continue în punctele de tranziție, dar derivatele de ordinul al doilea ale acestora, în raport cu temperatura și presiunea, prezintă discontinuități în aceste puncte de tranziție. Deci,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{H_m}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_{mp}}{T} \quad (11.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = -V_m \kappa_T \quad (11.4)$$

respectiv,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = V_m \alpha \quad (11.5)$$

În (11.4), κ_T reprezintă coeficientul de compresibilitate izotermă și, în acord cu (1.40), are expresia:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

În (11.5), α reprezintă coeficientul de dilatare termică (expansiune) și este dat de ecuația (1.38):

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

În (1.40) și (1.38), V_m sau V reprezintă volumele de referință (inițiale), înainte de a începe procesul de comprimare, respectiv încălzire. Conform cu ecuațiile (11.3)-(11.5), discontinuitățile derivatelor de ordinul al II-lea ale potențialului μ sînt date tocmai de C_{mp} , κ_T și α .

Dacă derivatele de ordinul I ale potențialului chimic sînt continue în punctele de tranziție, deci nu are loc schimbare de pantă, în acord cu:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m = - \frac{H_m}{T} \quad (11.6)$$

și

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m \quad (11.7)$$

rezultă că mărimile S_m , H_m și V_m au aceleași valori în punctele de tranziție.

Evident că și potențialul în punctul de tranziție are aceeași valoare (fig. 11.3).

Capacitatea calorică este discontinuă la tranziție, dar nu devine "infinită".

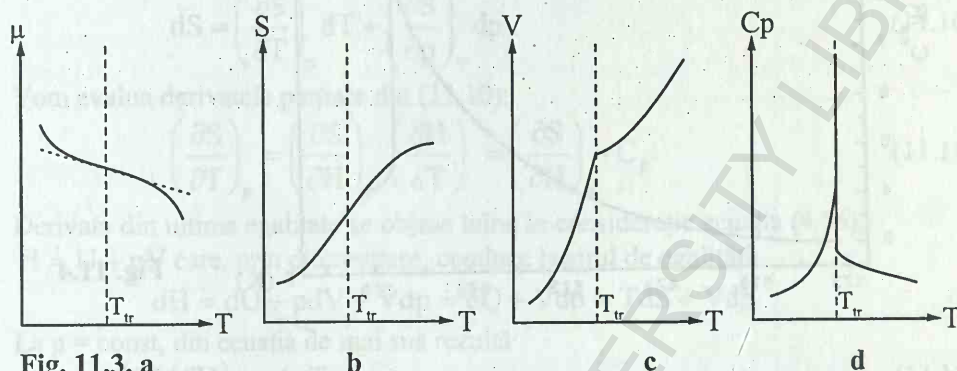


Fig. 11.3. a

b

c

d

Din clasa tranzițiilor de fază de ordinul al II-lea fac parte tranzițiile substanțelor solide de la o stare cristalină la altă stare cristalină (de la o stare alotropică la alta), de la starea de conductor normal la starea de supraconductor, de la paramagnetism la feromagnetism în punctul Curie.

În ceea ce privește transformările de fază de ordin superior, teoria termodinamică a tranzițiilor de fază a lui Ehrenfest indică posibilitatea acestora. În general, conform cu această teorie, se poate enunța următoarea teoremă:

O tranziție de fază este de ordinul n dacă potențialul chimic, derivatele de ordinul 1, 2,...i,..., $(n-1)$, variază continuu în punctul de tranziție, dar derivata de ordinul n , în acest punct, prezintă o discontinuitate, adică:

$$\left(\frac{\partial^n \mu}{\partial T^n} \right)_p \neq 0 \quad (\text{în punctul de tranziție}) \quad (11.8)$$

11.2.1 Tranziții de tip λ

Un caz foarte interesant este cel al *tranziției de tip λ* . În cazul sistemelor ce prezintă o astfel de tranziție λ , capacitatea calorică începe să crească cu mult înainte de temperatura de tranziție. Reprezentarea $C_p = f(T)$ duce la o curbă în formă de λ . Acest tip de tranziție include tranzițiile ordine-dezordine din aliaje (Au-Cu, Cu-Ag, Zn-Cu, Fe-Al etc.). În figura 11.4 se dă reprezentarea $C_{mp}/R = f(T)$ a aliajului echimolecular Au-Cu, în vecinătatea temperaturii de tranziție (punctului Curie). La temperatura de $\sim 710K$, capacitatea calorică și coeficientul de dilatare (expansiune) α (v. 11.5) prezintă mari anomalii.

Temperatura la care se manifestă aceste anomalii se numește *temperatură*

Curie, prin analogie cu temperatura tranziției fero-paramagnetica pusă în evidență de Pierre Curie. Această temperatură se mai notează și cu T_λ .

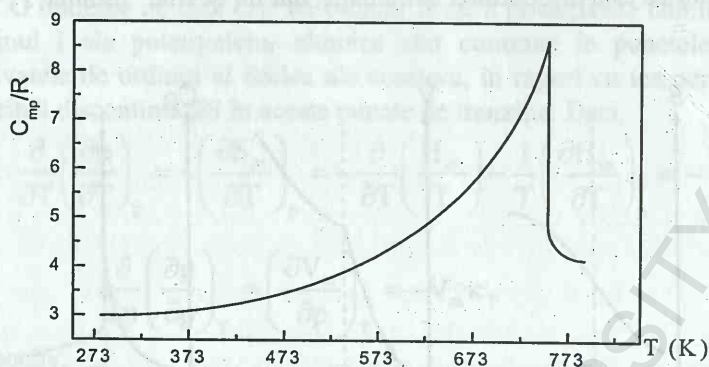


Fig. 11.4

Așa cum s-a menționat, acest tip de tranziție λ include tranzițiile ordine-dezordine din aliaje. La temperatură scăzută, aliajul Au-Cu (sau celelalte menționate) prezintă o aranjare ordonată; atomii de Au alternează cu cei de Cu. La ridicarea temperaturii, un anumit număr de atomi de Au încep să se deplaseze din pozițiile lor către pozițiile ocupate de atomii de Cu. Atomii de Cu se deplasează și ei, ocupînd pozițiile atomilor de Au. Datorită deplasării diferite a atomilor, atomii de Au și Cu nu mai prezintă un aranjament ordonat. Dezordinea crește pînă la $T_\lambda = 710\text{K}$, cînd devine desăvîrșită. În acest punct, capacitatea calorică C_{mp} a aliajului scade brusc. Fenomenul de trecere de la ordine la dezordine este un fenomen de cooperare, în sensul că este suficient ca primii atomi să înceapă să se deplaseze pentru ca ceilalți să-i urmeze. Primii antrenează și pe ceilalți, ca într-un fenomen de avalanșă. Căldura absorbită este folosită tocmai pentru realizarea tranziției λ , cînd C_{mp} are valoarea maximă.

Trebuie să observăm că, în cazul tranzițiilor de ordinul I, cele două faze pot fi menținute în echilibru un timp nedefinit la T și p constante. În schimb, tranziția de ordinul al II-lea se realizează numai la o anumită temperatură și fenomenul de tranziție, odată declanșat, avansează rapid, pînă cînd faza inițială a dispărut.

În continuare, ne propunem să explicăm de ce în cazul tranzițiilor de ordinul al II-lea, derivatele de ordinul al II-lea date de (11.3), (11.4) și (11.5) prezintă salturi în punctele de tranziție. Mai precis, dorim să punem în evidență fenomenele fizice care aduc contribuții la mărimile C_{mp} , κ_T și α în punctele de tranziție. Corelațiile dintre aceste salturi și pantele dreptelor (curbelor) din reprezentările date în fig. 11.2 sînt date de ecuațiile lui Ehrenfest. În acest scop, trebuie să introducem noțiunile de *capacitate calorică configurațională*, *coeficient de compresibilitate configurațional* și *coeficient de expansiune configurațional*. Expresiile acestor coeficienți sînt găsiți prin intermediul ecuațiilor lui Ehrenfest.

11.3 Ecuațiile lui Ehrenfest

Pentru a obține ecuațiile lui Ehrenfest vom lua în considerație funcțiile:

$$S = S(T, p) \text{ și } V = V(T, p) \quad (11.9)$$

Diferențiala totală a entropiei este:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (11.10)$$

Vom evalua derivatele parțiale din (11.10):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p \cdot C_p \quad (11.11)$$

Derivata din ultima egalitate se obține luând în considerație ecuația (4.56),

$H = U + pV$ care, prin diferențiere, conduce la șirul de egalități:

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp = TdS + Vdp$$

La $p = \text{const}$, din ecuația de mai sus rezultă

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p = 1/T \quad (11.12)$$

Introducând (11.12) în (11.11) se obține expresia primei derivate din (11.10):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = C_p / T \quad (11.13)$$

A doua derivată din (11.10) are expresia dată de ecuația lui Maxwell (7.123):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Luând în considerație ecuația de mai sus și ecuația coeficientului de expansiune (1.38),

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

obținem expresia celei de-a doua derivate din (11.10),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\alpha V \quad (11.14)$$

Înlocuind (11.13) și (11.14) în (11.10) avem:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp \quad (11.15)$$

Am dovedit că, în cazul tranzițiilor de fază de ordinul II, entropia variază continuu în punctele de tranziție (v. fig. 11.3). Rezultă că

$$S^\beta = S^\alpha \quad (11.16)$$

De unde,

$$dS^\beta = dS^\alpha \quad (11.17)$$

Combinând (11.15) cu (11.17) obținem:

$$\frac{C_p^\beta}{T_{tr}} dT - \alpha^\beta V dp = \frac{C_p^\alpha}{T_{tr}} dT - \alpha^\alpha V dp$$

sau

$$\left(\frac{C_p^\beta}{T_{tr}} - \frac{C_p^\alpha}{T_{tr}} \right) dT = (\alpha^\beta - \alpha^\alpha) V dp$$

și încă

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_p^\beta - C_p^\alpha}{(\alpha^\beta - \alpha^\alpha) T_{tr} \cdot V} \quad (11.18)$$

Această este prima ecuație a lui Ehrenfest.

În această expresie, C_p^α reprezintă capacitatea calorică ce caracterizează faza α , de o anumită ordine sau configurație cristalină, iar C_p^β este capacitatea calorică a fazei β , evident, de o altă configurație cristalină. Din acest motiv diferența

$$C_p^\beta - C_p^\alpha = C_p^{\text{conf}}. \quad (11.19)$$

se numește *capacitate calorică configurațională*.

Pentru a obține cea de-a doua ecuație a lui Ehrenfest, vom lua în considerație funcția a doua din (11.9), $V = V(T, p)$. Diferența totală a acestei funcții este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (11.20)$$

Derivatele parțiale din această ecuație sînt obținute din expresiile coeficienților de expansiune, α (v.1.38), și de compresibilitate izoterm, κ_T (v.1.40):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha dV \text{ și respectiv } \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\kappa_T \cdot V \quad (11.21)$$

Cu (11.21), expresia (11.20) ia forma:

$$dV = \alpha V dT - \kappa_T V dp \quad (11.22)$$

În punctele de tranziție, $V^\alpha = V^\beta$ și deci

$$dV^\alpha = dV^\beta \quad (11.23)$$

Înlocuind (11.22) în (11.23) obținem:

$$\alpha^\beta dT - \kappa_T^\beta dp = \alpha^\alpha dT - \kappa_T^\alpha dp$$

sau

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^\beta - \alpha^\alpha}{\kappa_T^\beta - \kappa_T^\alpha} \quad (11.24)$$

Aceasta este cea de-a doua ecuație a lui Ehrenfest.

Notăm:

$$\alpha^\beta - \alpha^\alpha = \alpha^{\text{conf}} \quad \kappa_T^\beta - \kappa_T^\alpha = \kappa_T^{\text{conf}} \quad (11.25)$$

În aceste ecuații, α^{conf} reprezintă coeficientul de expansiune configurațional iar κ_T^{conf} este coeficientul de compresibilitate configurațional. Acești coeficienți au aceeași semnificație fizică ca și capacitatea calorică configurațională.

Determinarea experimentală a acestor coeficienți este extrem de importantă deoarece se obțin informații asupra tranziției de la o stare de o anumită ordine (aranjament configurațional) la o altă stare. În laboratoarele ce studiază obținerea de noi materiale cu proprietăți deosebite, determinarea acestor coeficienți configuraționali are o importanță covârșitoare.

Aplicația 11.1

Luând în considerație dependența $\mu = f(T)$ dată în fig. 11.a, să se calculeze diferența dintre pantele dreptelor obținute de-o parte și de alta în punctele de tranziție S-L și L-G, în cazul benzenului. Se dau:

$$\Delta_{\text{top}} H_m^0 = 9,84 \cdot 10^3 \text{ J/mol};$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^0 = 30,76 \cdot 10^3 \text{ J/mol}; T_{\text{top}} = 278,68 \text{ K} \quad \text{și} \quad T_f = 353,25 \text{ K}.$$

Rezolvare:

Tranziția S-L

În acord cu (11.1), avem:

$$\left(\frac{\partial \mu^{(L)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(S)}}{\partial T} \right)_p = -S_m^{0(L)} + S_m^{0(S)} = -\Delta_{\text{top}} S_m^0 = -\frac{\Delta_{\text{top}} H_m^0}{T_{\text{top}}}$$

Înlocuind entalpia de topire, se obține diferența dintre pante în cazul tranziției S-L a benzenului:

$$\left(\frac{\partial \mu^{(L)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(S)}}{\partial T} \right)_p = -\frac{9,84 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{278,68 \text{ K}} = -35,31 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$

Tranziția L-G

$$\left(\frac{\partial \mu^{(G)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(L)}}{\partial T} \right)_p = -S_m^{0(G)} + S_m^{0(L)} = -\Delta_{\text{vap}} S_m^0 = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^0}{T_f}$$

de unde diferența de pantă, în cazul tranziției L - G, este:

$$\left(\frac{\partial \mu^{(G)}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu^{(L)}}{\partial T} \right)_p = -\frac{30,76 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{353,25 \text{ K}} = -87,07 \text{ J/molK}$$

12

STABILITATEA TERMODINAMICĂ A SISTEMELOR

12.1 Funcțiile de minim și maxim

Condițiile matematice ale stabilității

Criteriile de evoluție ale sistemelor către starea de echilibru obținute prin intermediul potențialelor termodinamice au fost studiate în capitolul 7. În funcție de condițiile termodinamice în care evoluează sistemele, s-au găsit criteriile de evoluție care sînt date de inegalitățile:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} < 0; \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} < 0; \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} < 0; \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0; \left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0; \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V} > 0 \end{aligned} \quad (12.1)$$

În (12.1), ξ reprezintă avansarea unei transformări (viteza de reacție, difuzia etc.) iar P este producția de entropie.

La starea de echilibru toate aceste funcții ating valori extreme, minime sau maxime. Pentru o funcție de o singură variabilă condiția necesară pentru ca un punct M să fie un punct de extrem este ca derivata de ordinul I, în acel punct, să se anuleze, adică:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{U,V} = 0 \quad (12.2)$$

Condiția (12.2) este o condiție necesară dar nu și suficientă pentru a garanta că punctul M este un punct de maxim sau de minim.

Condiția suficientă pentru ca o funcție f să aibă un minim sau un maxim în M este ca derivatele de ordinul II în acel punct să satisfacă inegalitățile:

$$f''_M > 0 \text{ respectiv } f''_M < 0 \quad (12.3)$$

ceea ce înseamnă că funcția f este o funcție convexă, respectiv concavă.

În cazul potențialelor termodinamice, trebuie să existe inegalitățile:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}\right)_{S,V} > 0; \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi^2}\right)_{S,p} > 0; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_{T,V} > 0; \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} > 0; \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} > 0; \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}\right)_{U,V} < 0; \end{aligned} \quad (12.4)$$

Pe parcursul studiului acestor funcții termodinamice s-a găsit că, într-adevăr, U , H , F , G și P sînt funcții de minim și deci convexe, în timp ce entropia S este o funcție de maxim, concavă, avînd valoarea maximă la starea de echilibru.

Problema care se pune în continuare este de a studia stabilitatea termodinamică a echilibrului la perturbații sau la fluctuații. Să menționăm că, perturbațiile sînt introduse în sistem din afara acestuia și pot fi subiective sau obiective, în timp ce fluctuațiile apar în interiorul sistemului și sînt numai obiective; sînt independente de observator, experimentator.

Studiul stabilității echilibrului termodinamic se referă la următorul aspect: dacă variabilele ce caracterizează starea de echilibru (T , p , ξ etc.) sînt perturbate de la valorile corespunzătoare stării de echilibru, îndepărtînd sistemul de la această stare, sistemul va reveni la starea de echilibru sau va evolua departe de echilibru numai datorită acestor perturbații?

Vom dovedi că echilibrul termodinamic întotdeauna este stabil la fluctuații sau la perturbații. Așa cum s-a mai specificat, într-un sistem izolat acestea regresează, nu se pot amplifica iar sistemul perturbat revine mereu la starea de echilibru.

În cele ce urmează vom demonstra că condițiile de minim și de maxim sînt identice cu condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic. În acest sens vom considera funcția G de minim și funcția S de maxim.

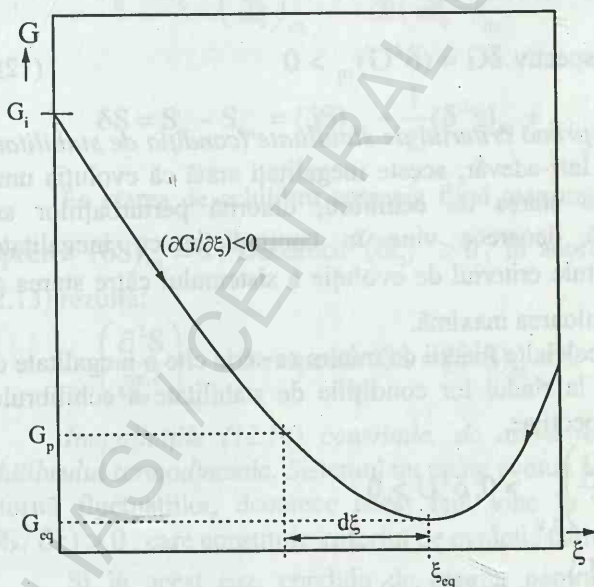


Fig. 12.1

Reprezentarea $G = f(\xi)$ duce la curba din figura 12.1 (v. și fig. 7.6 și 10.2). Datorită perturbațiilor, sistemul este îndepărtat de la starea de echilibru (v. fig. 12.1). În acest caz,

$$\delta G = G_p - G_{eq} > 0 \quad (12.5)$$

În (12.5), G_p reprezintă energia liberă Gibbs a sistemului în stare perturbată. Deoarece perturbațiile sînt mici, funcția G se poate dezvolta în serie Taylor, luînd ca stare de referință starea de echilibru:

$$G_p = G_{eq} + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{eq} (\delta \xi)^2 + \dots \quad (12.6)$$

sau

$$\delta G = G_p - G_{eq} = (\delta G)_{eq} + \frac{1}{2!} (\delta^2 G)_{eq} + \dots \quad (12.7)$$

Deoarece la echilibru funcția G are valoarea minimă, constantă, rezultă că $(\partial G / \partial \xi)_{eq} = 0$ respectiv $(\delta G)_{eq} = 0$. În acest caz (12.6) și (12.7) devin:

$$\delta G = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{eq} (\delta \xi)^2 + \dots = \frac{1}{2} (\delta^2 G)_{eq} + \dots \quad (12.8)$$

Întrucît $(\delta \xi)^2 > 0$, în acord cu (12.5), din (12.8) rezultă:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{eq} > 0 \text{ respectiv } \delta G = (\delta^2 G)_{eq} > 0 \quad (12.9)$$

Inegalitățile (12.9) exprimă criteriul de stabilitate (condiția de stabilitate) a echilibrului termodinamic. Într-adevăr, aceste inegalități arată că evoluția unui sistem izolat pornind de la starea de echilibru, datorită perturbațiilor sau fluctuațiilor, este imposibilă deoarece vine în contradicție cu inegalitatea $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} < 0$, care constituie criteriul de evoluție a sistemului către starea de echilibru unde funcția G are valoarea maximă.

Evident, pentru toate celelalte funcții de minim se scrie cîte o inegalitate de forma (12.9), care constituie la rîndul lor condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic în condițiile respective:

$$\delta U > 0; \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} \right)_{s,v} > 0; \delta^2 U > 0$$

$$\delta H > 0; \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi^2} \right)_{s,p} > 0; \delta^2 H > 0$$

$$\delta F > 0; \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \right)_{T,V} > 0; \delta^2 F > 0 \quad (12.10)$$

$$\delta P > 0; \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} > 0; \delta^2 P > 0$$

Să observăm că, într-adevăr, condițiile de minim ale funcțiilor U, H, F, G și P, date de inegalitățile (12.4), sînt identice cu condițiile de stabilitate date de (12.9) și (12.10).

În continuare, să dovedim că condiția de maxim pentru funcția entropie, dată de inegalitatea $(\partial^2 S / \partial \xi^2) < 0$, corespunde cu criteriul de stabilitate analizat prin intermediul entropiei.

În acord cu reprezentarea dată în figura 6.9 avem:

$$\delta S = S_p - S_{eq} < 0 \quad (12.11)$$

unde S_p reprezintă entropia sistemului în starea perturbată, care este mai mică decît cea corespunzătoare stării de echilibru.

Pentru perturbații mici, funcția S poate fi dezvoltată în serie Taylor în jurul stării de echilibru:

$$S_p = S_{\xi} + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{eq} \delta \xi + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right)_{eq} (\delta \xi)^2 + \dots \quad (12.12)$$

sau

$$\delta S = S_p - S_{eq} = (\delta S)_{eq} + \frac{1}{2!} (\delta^2 S)_{eq} + \dots \quad (12.13)$$

La starea de echilibru entropia fiind maximă, rezultă că $(\partial S / \partial \xi)_{eq} = 0$, respectiv $(\delta S)_{eq} = 0$. Deoarece $(\delta \xi)^2 > 0$, în acord cu (12.11), din (12.12) și (12.13) rezultă:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right)_{eq} < 0 \text{ respectiv } \delta S = (\delta^2 S)_{eq} < 0 \quad (12.14)$$

Inegalitățile (12.14) constituie, de asemenea, criteriul de stabilitate a echilibrului termodinamic. Sistemul nu poate evolua pornind din starea de echilibru datorită fluctuațiilor, deoarece acest fapt vine în contradicție cu inegalitatea $(\partial S / \partial \xi) > 0$, care constituie criteriul de evoluție către starea de echilibru.

Și în acest caz, condiția de maxim pentru funcția S, dată de (12.4), corespunde cu condiția de stabilitate a echilibrului termodinamic dată de (12.14).

În cele ce urmează vom analiza atât stabilitatea echilibrului chimic pentru sisteme cu reacții simultane cât și stabilitatea echilibrului fizic cu privire la fenomenul de difuzie.

12.2 Stabilitatea echilibrului în sisteme cu reacții simultane

În paragraful 10.1.13 s-a studiat stabilitatea echilibrului chimic în cazul sistemelor cu o singură reacție chimică. În acest subcapitol vom găsi condițiile de stabilitate a echilibrului chimic pentru sisteme cu mai multe reacții chimice.

Fiecare reacție ρ cu $\rho = \overline{1, r}$ este caracterizată de avansarea respectivă, $\xi_\rho(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r)$.

Dacă punctul M caracterizează starea de echilibru, atunci la echilibru afinitatea fiecărei reacții este nulă:

$$A_{1,M} = 0; A_{2,M} = 0; \dots; A_{r,M} = 0 \quad (12.15)$$

Avansarea fiecărei reacții este funcție și de prezența unui alt parametru, τ , ca, de exemplu, concentrația altor specii chimice din sistem. Deci, se poate scrie:

$$\xi_1 = \xi_1(\tau); \xi_2 = \xi_2(\tau); \dots; \xi_r = \xi_r(\tau) \quad (12.16)$$

sau

$$\xi_\rho = \xi_\rho(\tau) \quad (\rho = \overline{1, r}) \quad (12.17)$$

Acest parametru τ , datorită perturbațiilor, variază de la valoarea corespunzătoare stării de echilibru τ_M la valoarea τ_p , corespunzătoare stării perturbate. Deoarece diferența $\tau_p - \tau_M$ este mică, se poate dezvolta ξ_ρ în serie, adică

$$\xi_{\rho,P} = \xi_{\rho,M} + \left(\frac{d\xi_\rho}{d\tau} \right)_M (\tau - \tau_M) + \dots \quad (12.18)$$

De asemenea, datorită perturbațiilor și afinitatea poate fi dezvoltată în serie de puteri:

$$A_{\rho,P} = A_{\rho,M} + \sum_{\rho'}^r \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} \right)_M (\xi_{\rho',P} - \xi_{\rho',M}) + \dots \quad (12.19)$$

În acord cu (12.18), dezvoltarea (12.19) devine:

$$A_{\rho,P} = A_{\rho,M} + \sum_{\rho'}^r \left(\frac{\partial A_\rho}{\partial \xi_{\rho'}} \right)_M \left(\frac{d\xi_{\rho'}}{d\tau} \right)_M (\tau - \tau_M) + \dots \quad (12.20)$$

Pe de altă parte, luînd în considerație expresia căldurii necompensate exprimată în funcție de afinitate (7.72):

$$\delta Q' = A d\xi$$

pentru variația gradului de avansare de la τ_M la τ_p , avem:

$$Q'_{PM} = \sum_p^r \int_{\tau_M}^{\tau_p} A_p \frac{d\xi_p}{d\tau} d\tau \quad (12.21)$$

Introducînd în (12.21) expresia (12.20) și ținînd cont că la echilibru afinitatea $A_{p,M} = 0$, rezultă

$$Q'_{PM} = \sum_p^r \sum_{p'}^r \left(\frac{\partial A_p}{\partial \xi_{p'}} \right)_M \left(\frac{d\xi_{p'}}{d\tau} \right)_M \left(\frac{d\xi_p}{d\tau} \right)_M \int_{\tau_M}^{\tau_p} (\tau - \tau_M) d\tau \quad (12.22)$$

După integrare, (12.22) devine:

$$Q'_{PM} = \sum_p^r \sum_{p'}^r \left(\frac{\partial A_p}{\partial \xi_{p'}} \right)_M \left(\frac{d\xi_{p'}}{d\tau} \right)_M \left(\frac{d\xi_p}{d\tau} \right)_M \frac{(\tau_p - \tau_M)^2}{2} \quad (12.23)$$

Din (12.18) obținem:

$$\delta \xi_p = \xi_{p,P} - \xi_{p,M} = \left(\frac{d\xi_p}{d\tau} \right)_M (\tau_p - \tau_M) \quad (12.24)$$

Cu (12.44), din (12.23) rezultă:

$$Q'_{PM} = \frac{1}{2} \sum_p^r \sum_{p'}^r \left(\frac{\partial A_p}{\partial \xi_{p'}} \right)_M \delta \xi_p \delta \xi_{p'} \quad (12.25)$$

Pentru a stabili semnul expresiei (12.25), se ia în considerație (6.47):

$$\delta Q' = d_i S T$$

Cînd sistemul evoluează de la starea perturbată P, la starea de echilibru M, din (6.47) avem:

$$Q'_{MP} = T \int_P^M d_i S > 0$$

sau

$$Q'_{MP} = T \Delta_i S_{M,P} > 0 \quad (12.26)$$

Inegalitatea (12.26) constituie chiar criteriul de evoluție către starea de echilibru chimic.

Dimpotrivă, dacă sistemul este perturbat din starea de echilibru M în starea perturbată P, atunci din (6.47) obținem:

$$Q'_{PM} = T \int_M^P d_i S < 0$$

sau

$$Q'_{PM} = T \Delta_i S_{PM} < 0 \quad (12.27)$$

Inegalitatea (12.27) constituie criteriul de stabilitate a echilibrului, deoarece intră în contradicție cu (12.26) care exprimă criteriul de evoluție către starea de echilibru.

Din această analiză rezultă că, de îndată ce perturbațiile sau fluctuațiile dispar, sistemul revine la starea de echilibru. Fluctuațiile s-ar amplifica dacă sistemul ar fi deschis, deci supus unor gradienti mari.

Revenind la (12.25) rezultă că, pentru sisteme în care au loc reacții simultane, condiția de stabilitate este dată de inegalitatea:

$$A(\xi, \xi') = \sum_p^r \sum_{p'}^r \left(\frac{\partial A_p}{\partial \xi_{p'}} \right) \delta \xi_p \delta \xi_{p'} < 0 \quad (12.28)$$

Expresia (12.28) reprezintă o formă pătratică negativ definită. Sub formă matriceală suma $\sum_p \sum_{p'} (\partial A_p / \partial \xi_{p'})$ se scrie:

$$\sum_p \sum_{p'} \left(\frac{\partial A_p}{\partial \xi_{p'}} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} & \dots & \frac{\partial A_1}{\partial \xi_p} & \dots & \frac{\partial A_1}{\partial \xi_r} \\ \frac{\partial A_2}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} & \dots & \frac{\partial A_2}{\partial \xi_p} & \dots & \frac{\partial A_2}{\partial \xi_r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial A_p}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_p}{\partial \xi_2} & \dots & \frac{\partial A_p}{\partial \xi_p} & \dots & \frac{\partial A_p}{\partial \xi_r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial A_r}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_r}{\partial \xi_2} & \dots & \frac{\partial A_r}{\partial \xi_p} & \dots & \frac{\partial A_r}{\partial \xi_r} \end{pmatrix} \quad (12.29)$$

Conform teoremei lui Sylvester, o formă pătratică este negativ definită, $A(\xi, \xi') < 0$, dacă minorii principali de ordinul I sînt strict negativi, de ordin par sînt pozitivi sau zero, iar de ordin impar sînt negativi sau zero. Deci, din (12.29) avem:

$$\left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} \right) < 0, \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} \right) < 0; \dots; \left(\frac{\partial A_p}{\partial \xi_p} \right) < 0; \dots; \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_r} \right) < 0 \quad (12.30)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} \\ \frac{\partial A_2}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} \end{vmatrix} \geq 0; \begin{vmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_1}{\partial \xi_3} \\ \frac{\partial A_3}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} \end{vmatrix} \geq 0; \text{ etc.} \quad (12.31)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} & \frac{\partial A_1}{\partial \xi_3} \\ \frac{\partial A_2}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} & \frac{\partial A_2}{\partial \xi_3} \\ \frac{\partial A_3}{\partial \xi_1} & \frac{\partial A_3}{\partial \xi_2} & \frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} \end{vmatrix} \leq 0; \text{ etc.} \quad (12.32)$$

De exemplu, pentru două reacții simultane, condițiile de stabilitate ale echilibrului chimic la perturbații, în acord cu (12.30) și (12.31), sînt:

$$\left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} \right) < 0; \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} \right) < 0; \quad (12.33)$$

$$\left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} \right) \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} \right) - \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} \right) \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_1} \right) \geq 0 \quad (12.34)$$

Dacă se ia în considerație că $A = -(\partial G / \partial \xi)$, atunci (12.33) și (12.34) devin:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_1^2} \right) > 0; \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_2^2} \right) > 0 \quad (12.35)$$

respectiv

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_1^2} \right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_2^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_1 \partial \xi_2} \right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_2 \partial \xi_1} \right) \geq 0 \quad (12.36)$$

Și inegalitățile (12.35) și (12.36) arată că funcția G este o funcție de minim. Într-adevăr, în cazul unei funcții de două variabile, $f(x,y)$, aceasta admite un minim dacă

$$f''_{xx} > 0 \text{ și } f''_{xx} f''_{yy} - (f''_{xy})^2 > 0 \quad (12.37)$$

12.3 Teoria generală a stabilității echilibrului în sisteme fizice

S-a găsit că inegalitatea (12.14):

$$\delta^2 S < 0$$

constituie criteriul general al stabilității echilibrului termodinamic, în condiții de U și V constante.

În continuare, ne propunem să găsim forma explicită a diferențialei de ordinul 2, $\delta^2 S$, cu ajutorul căreia să studiem stabilitatea sistemelor fizice la echilibru în raport cu temperatura, cu presiunea și cu difuzia. În acest scop, vom

calcula diferențiala de ordinul doi, $\delta^2 S$, pentru un sistem izolat, folosind următoarele variabile intensive:

- entropia unității de masă, s , definită prin intermediul ecuației:

$$S = \int_V \rho s dV; \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \text{m}^3 \right] = \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \quad (12.38)$$

- energia internă raportată la unitatea de masă, u , dată de ecuația:

$$U = \int_V \rho u dV; \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \frac{\text{J}}{\text{kg}} \text{m}^3 \right] = [\text{J}] \quad (12.39)$$

- volumul specific, v , dat de relația:

$$v = \rho^{-1} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad (12.40)$$

Deci, pentru un sistem izolat ($U = \text{const.}$ și $V = \text{const.}$) avem:

$$s = s(u, v) \quad (12.41)$$

Abaterea entropiei de la valoarea corespunzătoare stării de echilibru, datorită variației energiei interne a unității de masă, u , și a volumului specific, v , este dată de diferențiala totală:

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \delta u + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \delta v \quad (12.42)$$

Să observăm că (12.42) s-a obținut ca o aplicație a operatorului diferențial

$$\delta = \frac{\partial}{\partial u} \delta u + \frac{\partial}{\partial v} \delta v \quad (12.43)$$

asupra funcției s .

Luînd în considerație (12.42) și (12.43) avem:

$$\delta^2 s = \delta(\delta s) = \left(\frac{\partial}{\partial u} \delta u + \frac{\partial}{\partial v} \delta v \right) \left[\left(\frac{\partial s}{\partial u} \right) \delta u + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \delta v \right]$$

sau

$$\delta^2 s = \frac{\partial^2 s}{\partial u^2} (\delta u)^2 + 2 \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} \delta u \delta v + \left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \right) (\delta v)^2 \quad (12.44)$$

Pe de altă parte, luînd în considerație ecuația fundamentală a lui Gibbs (8.13):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

pentru unitatea de masă avem:

$$\delta u = T \delta s - p \delta v + \sum_i \mu_i \delta N_i \quad (12.45)$$

unde μ_i reprezintă potențialul chimic al unității de masă, iar N_i reprezintă fracția masică dată de $N_i = m_i / m = dm_i / dm$.

Din (12.45), pentru diferite condiții, obținem:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_{v, N_i} = T^{-1}; \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{u, N_i} = pT^{-1} \quad (12.46)$$

Cu (12.46), expresia (12.44) devine:

$$\delta^2 s = \frac{\partial}{\partial u} T^{-1} (\delta u)^2 + \frac{\delta^2 s}{\partial u \partial v} \delta u \delta v + \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} \delta v \delta u + \frac{\partial}{\partial v} (pT^{-1}) (\delta v)^2$$

și încă

$$\delta^2 s = \left[\frac{\partial T^{-1}}{\partial u} \delta u + \frac{\partial T^{-1}}{\partial v} \delta v \right] \delta u + \left[\frac{\partial (pT^{-1})}{\partial u} \delta u + \frac{\partial (pT^{-1})}{\partial v} \delta v \right] \delta v \quad (12.47)$$

De remarcat că cele două paranteze din (12.47) reprezintă diferențialele funcțiilor:

$$T^{-1} = f(u, v) \text{ respectiv } pT^{-1} = f(u, v)$$

adică

$$\delta T^{-1} = \frac{\partial T^{-1}}{\partial u} \delta u + \frac{\partial T^{-1}}{\partial v} \delta v \quad (12.48)$$

$$\delta(pT^{-1}) = \frac{\partial (pT^{-1})}{\partial u} \delta u + \frac{\partial (pT^{-1})}{\partial v} \delta v \quad (12.49)$$

Cu acestea, (12.47) ia forma:

$$\delta^2 s = \delta T^{-1} \delta u + \delta(pT^{-1}) \delta v \quad (12.50)$$

Ecuția (12.50) poate fi obținută din ecuația lui Gibbs (12.45), scrisă pentru un sistem monocomponent:

$$\delta s = T^{-1} \delta u + (pT^{-1}) \delta v \quad (12.51)$$

Prin diferențiere:

$$\delta^2 s = \delta(T^{-1} \delta u) + \delta(pT^{-1}) \delta v = \delta u \delta T^{-1} + T^{-1} \delta^2 u + \delta(pT^{-1}) \delta v + pT^{-1} \delta^2 v$$

însă

$$\delta^2 u = \delta^2 v = 0 \quad (12.52)$$

și astfel se regăsește (12.50):

$$\delta^2 s = \delta u \delta T^{-1} + \delta(pT^{-1}) \delta v$$

Pentru sisteme multicomponente, din ecuația lui Gibbs (12.45) avem (12.45)':

$$\delta s = T^{-1} \delta u + (pT^{-1}) \delta v - \sum_i (\mu_i T^{-1}) \delta N_i$$

Diferențind această ecuație și luând în considerație (12.52), rezultă:

$$\delta^2 s = \delta T^{-1} \delta u + \delta(pT^{-1}) \delta v - \sum_i \delta(\mu_i T^{-1}) \delta N_i \quad (12.53)$$

Diferențind din nou ecuația lui Gibbs scrisă astfel:

$$T \delta s = \delta u + p \delta v - \sum_i \mu_i \delta N_i \quad (12.54)$$

avem:

$$T\delta^2s + \delta T\delta s = \delta^2u + \delta p\delta v + p\delta^2v - \sum \delta\mu_i\delta N_i - \sum \mu_i\delta^2N_i$$

sau

$$T\delta^2s = -\delta T\delta s + \delta p\delta v - \sum \delta\mu_i\delta N_i \quad (12.55)$$

În continuare, trebuie să se exprime variația potențialului chimic în funcție de variabilele T , p și N_i : $\mu_i = \mu_i(T, p, N_i)$, adică

$$\delta\mu_i = \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{p, N_i} dT + \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_{T, N_i} dp + \sum_j \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_j}\right)_{T, p, N_{k(k \neq j)}} dN_j \quad (12.56)$$

Luînd în considerație (8.28), (8.30) și (8.31), avem:

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{p, N_i} = -s_i; \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\right)_{T, N_i} = v_i; \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial N_j}\right)_{T, p} = \mu_{ij} = \mu_{ji} \quad (12.57)$$

Cu acestea, (12.56) devine:

$$\delta\mu_i = -s_i dT + v_i dp + \sum_j \mu_{ij} \delta N_j \quad (12.58)$$

Înlocuind (12.58) în (12.55), obținem:

$$T\delta^2s = -\delta T\delta s + \delta p\delta v + \sum_i s_i \delta T\delta N_i - \sum_i v_i \delta p\delta N_i - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j$$

și încă

$$T\delta^2s = -\delta T(\delta s - \sum_i s_i \delta N_i) + \delta p\left(\delta v - \sum_i v_i \delta N_i\right) - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j \quad (12.59)$$

Diferențialele funcțiilor $s = s(T, p, N_i)$ și $v = v(T, p, N_i)$ sînt:

$$\delta s = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p, N_i} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T, N_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial s}{\partial N_i}\right)_{T, p} dN_i \quad (12.60)$$

și

$$\delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, N_i} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, N_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial v}{\partial N_i}\right)_{T, p} dN_i \quad (12.61)$$

Dar

$$\left(\frac{\partial s}{\partial N_i}\right)_{T, p} = s_i; \left(\frac{\partial v}{\partial N_i}\right)_{T, p} = v_i \quad (12.62)$$

Cu (12.60), (12.61) și (12.62), egalitatea (12.59) devine:

$$T\delta^2s = -\delta T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p, N_i} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T, N_i} dp + \sum_i s_i \delta N_i - \sum_i s_i \delta N_i \right] + \quad (12.63)$$

$$+ \delta p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_i} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, N_i} dp + \sum_i v_i \delta N_i - \sum_i v_i \delta N_i \right] - \\ - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j$$

sau

$$T \delta^2 s = -\delta T \left[\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p, N_i} \delta T + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T, N_i} \delta p \right] + \\ + \delta p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_i} \delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, N_i} \delta p \right] - \\ - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j \quad (12.64)$$

Trebuie să găsim expresiile derivatelor $(\partial s / \partial T)_{p, N_i}$ și $(\partial s / \partial p)_{T, N_i}$. Luăm în considerație dependența $s = s(T, v)$ și avem:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \quad (12.65)$$

La $p = \text{const.}$, din (12.65) obținem:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (12.66)$$

În acord cu relația lui Maxwell (7.122):

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

egalitatea (12.66) devine:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (12.67)$$

De asemenea, luând în considerație (7.123), pentru a doua derivată avem:

$$(\partial s / \partial p)_{T, N_i} = -(\partial v / \partial T)_{p, N_i}$$

Înlocuind (12.67) și (7.123) în (12.64), se obține:

$$T \delta^2 s = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{v, N_i} (\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, N_i} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_i} (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_i} \delta T \delta p + \\ + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, N_i} \delta T \delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, N_i} (\delta p)^2 - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j \quad (12.68)$$

Conform cu (7.129) și (1.40), avem:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v, N_i} = \frac{c_v}{T} \text{ și } \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right) \Leftrightarrow \frac{\rho}{\kappa_T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

Cu aceste egalități, (12.68) devine:

$$T\delta^2 s = -\frac{c_v}{T}(\delta T)^2 - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j - \frac{\rho}{\kappa_T} \left[-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T (\delta T)^2 + \right. \\ \left. + 2\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \delta T \delta p + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T^2 (\delta p)^2 \right] \quad (12.69)$$

În paranteza pătrată din (12.69) se află un pătrat perfect și deci:

$$T\delta^2 s = -\frac{c_v}{T}(\delta T)^2 - \sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j - \frac{\rho}{\kappa_T} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \delta p \right]^2 \quad (12.70)$$

Diferențiala funcției $v = v(T, p, N_i)$ este:

$$\delta v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, N_i} \delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, N_i} \delta p + \sum_i \left(\frac{\partial v}{\partial N_i}\right) \delta N_i \quad (12.71)$$

La $N_i = \text{const.}$, din (12.71) și (12.70) rezultă:

$$T\delta^2 s = -\frac{c_v}{T}(\delta T)^2 - \frac{\rho}{\kappa_T} (\delta v)_{N_i}^2 - \sum_{i,j} \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j \quad (12.72)$$

sau, în sfârșit:

$$\delta^2 s = -\frac{1}{T} \left[\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\kappa_T} (\delta v)^2 + \sum_{i,j} \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j \right] \quad (12.73)$$

Criteriul de stabilitate a echilibrului termodinamic este dat de inegalitatea (12.14), $(\delta^2 S)_{eq} < 0$.

Luînd în considerație (12.14), din (12.73) rezultă că diferențiala de ordinul II a entropiei este o formă pătratică negativ definită. De aici rezultă că paranteza pătrată este pozitivă și, mai mult, fiecare termen este pozitiv.

Expresia (12.73) reprezintă forma explicită a condiției de stabilitate a echilibrului termodinamic. Din (12.73) rezultă condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic:

$$c_v > 0 \Rightarrow \text{stabilitate termică} \quad (12.74)$$

$$\kappa_T > 0 \Rightarrow \text{stabilitate mecanică} \quad (12.75)$$

$$\sum_{i,j} \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j > 0 \Rightarrow \text{stabilitate la difuzie} \quad (12.76)$$

Fiecare dintre condițiile de mai sus exprimă o semnificație fizică extrem de bogată în informații. De exemplu, $c_v > 0$ sau $c_p > 0$ arată că energia internă, respectiv entalpia sistemului cresc atunci cînd temperatura crește, adică:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v > 0 \text{ respectiv } \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p > 0 \quad (12.77)$$

De remarcat că, pentru aceeași creștere elementară a temperaturii, dT , creșterea energiei interne sau a entalpiei este mai mare pentru gaze decît pentru lichide și mult mai mare față de solide, adică (v. și 7.129)

$$(c_v)_g > (c_v)_l > (c_v)_s \quad (12.78)$$

Din inegalitățile de mai sus rezultă că starea gazoasă, aflată la starea de echilibru, este mai stabilă din punct de vedere termodinamic decît starea lichidă și cu mult mai stabilă decît starea solidă.

Condiția (12.75), $\kappa_T > 0$, se realizează, în acord cu (1.40), numai dacă volumul sistemului scade cînd presiunea crește la $T = \text{const}$, adică $(\partial V / \partial p)_T < 0$. Dimpotrivă, dacă:

$$(\partial V / \partial p)_T > 0 \text{ sau } \kappa_T < 0,$$

rezultă că sistemul este instabil. Într-adevăr, în reprezentarea, $p = f(V_m)_T$, în cazul gazelor reale (v. fig. 1.10b), pe porțiunea bc derivată

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \text{ sau } \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0 \quad (12.79)$$

Pe această porțiune toate stările sînt instabile la fluctuații sau perturbații.

Condiția (12.76) ne asigură că, dacă într-un sistem omogen din punct de vedere al compoziției apar fluctuații, acestea regresează, iar sistemul revine la starea inițială omogenă. Să analizăm această condiție pe sisteme cu c componenți.

12.4 Stabilitatea sistemelor cu c componenți în raport cu difuzia

Expresia (12.76),

$$\sum_i \sum_j \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j > 0$$

reprezintă o formă pătratică pozitiv definită (v. și 12.28). Condiția necesară și suficientă pentru ca inegalitatea (12.76) să fie satisfăcută este:

$$- \mu_{11} > 0, \mu_{22} > 0, \dots, \mu_{cc} > 0 \quad (12.80)$$

- toți minorii principali pari sau impari, construiți pe diagonala principală, să fie pozitivi sau zero (teorema lui Sylvester). În cazul unui sistem binar, condițiile de stabilitate sînt:

$$\mu_{11} > 0; \mu_{22} > 0; \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (12.81)$$

În acord cu (8.31) și (2.48) avem:

$$\mu_{12} = \mu_{21} \quad (12.82)$$

respectiv,

$$\begin{cases} n_1 \mu_{11} + n_2 \mu_{12} = 0 \\ n_1 \mu_{12} + n_2 \mu_{22} = 0 \end{cases} \quad (12.83)$$

Condiția necesară și suficientă ca sistemul (12.83) să admită o soluție nebanală este ca determinantul să fie zero:

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (12.84)$$

Rezultă că (12.81) este zero și pentru sistemul binar rămân numai condițiile:

$$\mu_{11} > 0 \text{ și } \mu_{22} > 0 \quad (12.85)$$

Mai mult, din (12.83) se obține:

$$n_1^2 \mu_{11} = n_2^2 \mu_{22} \quad (12.86)$$

Această egalitate arată că inegalitățile (12.85) sînt echivalente. Deci, în cazul unui amestec binar, condiția de stabilitate este dată de una dintre inegalitățile (12.85):

$$\mu_{ii} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right) > 0$$

Pentru ca determinantul (12.81) sau (12.84) să fie nul, trebuie ca:

$$\mu_{12} = \mu_{21} < 0 \quad (12.87)$$

În continuare se va discuta stabilitatea sistemului ternar în raport cu difuzia. Condițiile de stabilitate pentru sistemul ternar sînt:

$$\mu_{11} > 0; \mu_{22} > 0; \mu_{33} > 0 \quad (12.88)$$

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} \\ \mu_{21} & \mu_{22} \end{vmatrix} \geq 0; \begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{13} \\ \mu_{31} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geq 0; \begin{vmatrix} \mu_{22} & \mu_{23} \\ \mu_{32} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (12.89)$$

și

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{13} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{23} \\ \mu_{31} & \mu_{32} & \mu_{33} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (12.90)$$

Conform cu (2.39) avem:

$$n_1\mu_{11} + n_2\mu_{12} + n_3\mu_{13} = 0$$

$$n_1\mu_{21} + n_2\mu_{22} + n_3\mu_{23} = 0$$

$$n_1\mu_{31} + n_2\mu_{32} + n_3\mu_{33} = 0$$

(12.91)

De aici rezultă că determinantul (12.90) este zero și condițiile de stabilitate se reduc la cele date de (12.88) și (12.89).

În concluzie, condiția (12.76) reprezintă o condiție necesară și suficientă pentru ca un sistem multicomponent să fie stabil cu privire la difuzie.

BIBLIOGRAFIE

Bibliografie generală

1. I. Prigogine and R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, Longmans, 1954
2. P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley Interscience, 1978
3. S. I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1989
4. E. N. Yeregin, *Fundamentals of Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moscow, 1986
5. V. A. Kirillin, V. V. Sychev and A. E. Scheindlin, *Engineering Thermodynamics*, Mir Publishers, Moscow, 1982
6. C. R. Metz, *Chimie Physique Cours et Problemes*, McGraw - Hill, 1982
7. A. Bejan, *Termodinamică Tehnică Avansată*, Ed. Tehnică, București, 1996
8. P. W. Atkins, *Tratat de Chimie fizică*, Ed. Tehnică, 1996
9. P. W. Atkins și C. A. Trapp, *Exerciții și probleme rezolvate de Chimie Fizică*, Ed. Tehnică, 1997
10. L. D. Landau, E. M. Lifșit, *Fizică statistică*, Ed. Tehnică, București, 1988
11. V. V. Sicev, *Sisteme Termodinamice complexe*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982
12. I. P. Bazarov, *Termodinamică*, Ed. Tehnică, București, 1962
13. S. Procopiu, *Termodinamică*, Ed. Universității Iași, 1948
14. G. Bourceanu, *Chimie fizică (Termodinamică și Cinetică Chimică)*, I. P. Iași, 1989
15. G. Bourceanu, I. Grosu și C. Beldie, *Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru*, Ed. Tehnică, 1989
16. G. Bourceanu, *Fundamentele Termodinamicii Chimice*, Ed. Universității "Al.I.Cuza" Iași, 1998
17. G. Bourceanu, A. Bîrzu, *Termodinamica Evoluției și Dinamică Neliniară*, Ed. Matrix Rom, București, 2004
18. D. Săndulescu, *Chimie Fizică*, vol. I, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1979
19. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geană și T. Vișan, *Chimie Fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982
20. S. D. Beskov, *Calcul Termochimice*, Ed. Tehnică, București, 1970
21. G. Niac, *Chimie Fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1966
22. R. Vilcu, *Termodinamica Chimică*, Ed. Tehnică, București, 1975
23. C. Beldie, Gh. Ionescu, A. Onu, *Chimie Fizică*, I. P. Iași, 1987
24. E. V. Kiselyova, G. S. Karetnikov and I. V. Kudryashov, *Problems and Exercises in Physical Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1987

25. M. Ignat, *Întrebări și exerciții de Termodinamică și fizică statistică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1981
26. A. Tarhon și M. Popa, *Aplicații de Calcul în Chimia Fizică*, Ed. Tehnică, 1983
27. O. Landauer, D. Geană și O. Iulian, *Probleme de Chimie Fizică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979
28. D. Geană și V. Feroiu, *Proprietățile fizico - chimice ale fluidelor*, U.P. București, 1996
29. N. F. Stepanov, M. E. Erlıkina și G. G. Filippov, *Metode ale algebrei liniare în chimia fizică*, Ed. Științifică și enciclopedică, București, 1980
30. Gh. Ionescu, O. Roman și N. Aelenci, *Probleme de Chimie Fizică*, I. P. Iași, 1985
31. C.D. Nenițescu, *Chimie Generală*, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1972
32. C.D. Nenițescu, *Chimie Organică*, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1973
33. G. Niac, V. Voiculescu, I. Bîldea, M. Preda, *Formule, tabele, probleme de chimie fizică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984
34. N.Bărbulescu, R.Țițeica, D.Bîrcă-Gălățeanu, I.Spîulescu, L.Georgescu, *Fizica*, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1972
35. D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamics* John Wiley & Sons, New York, 1998
36. Jean-luc Bonardet, J. Fraissard, Jean-Philippe Nogier, *Chimie 1/ Thermodynamique, Cinetique, Equilibre chimique*, Ed. Presses Universitaires de France, 1982
37. M. Tournier, M. Servant, *Chimie 2, Les Equilibres Chimiques, La Cinetique Chimique*, Ed. Centre Educatif et Culturel inc. Montreal (Quebec), 1983
38. P. Arnaud, *Cours de Chimie Physique*, Ed. Dunod, Paris, 1993
39. M. Chabanel, *Thermodynamique Chimique*, Ed. Ellipses, Paris, 1986
40. R. Mahe, J. Fraissard, *Equilibres chimiques en solution aqueuse*, Ed. Masson, 1989
41. N. C. Craig, *Entropy Analysis*, Ed. VCH Publishers, Inc., New York, NY 100110, 1992
42. R.P. Feynman, *Fizica Modernă*, Ed. Tehnică, București, 1969
43. P. Bogdan, *Introducere în studiul chimiei fizicale. Partea a II-a. Termodinamica*, Ed. Institutul de Arte Grafice, Iași, 1924
44. P. Duhem, *Thermodynamique et Chimie*, Second Edition, Ed. Librairie Scientifique A. Hermann et Fils, Paris, 1910
45. I. Prigogine, *De la existență la devenire* Ed. Științifică, București, 1992
46. I. Prigogine și Isabelle Stengers, *Noua Alianță*, Ed. Politică, București, 1984
47. W. Heisenberg, *Istoria științei și restructurarea ei conceptuală*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1981
48. W. Heisenberg, *Imaginea naturii în fizica contemporană*, Ed. ALL Educational, București, 2001
49. W. Heisenberg, *Pași peste granițe*, Ed. Politică, București, 1976

50. L. Oniciu, I. Zsako, *Chimie fizică*, Ed. Tehnică, București, 1968

Articole științifice

1. J. S. Winn, "J. Chem. Educ.", 65, 9, 772 (1988)
2. A. A. Gordus, "J. Chem. Educ.", 68, 3, 215 (1991)
3. Ei-Ichiro Ochiai, "J. Chem. Educ.", 67, 6, 489 (1990)
4. E. Weltin, "J. Chem. Educ.", 68, 6, 487 (1991)
5. R. Lacmann, "J. Chem. Educ.", 67, 11, 909 (1990)
6. N. C. Craig, B. J. Brown, "J. Chem. Educ.", 65, 9, 793 (1988)
7. J. G. Eberhart, "J. Chem. Educ.", 66, 11, 907 (1989)
8. L. L. Combs, "J. Chem. Educ.", 69, 3, 219 (1992)
9. T. N. Eberlein, "J. Chem. Educ.", 67, 1, 27 (1990)
10. Ed. F. Meyer, "J. Chem. Educ.", 65, 10, 873 (1988)
11. J. N. Spencer, "J. Chem. Educ.", 69, 4, 281 (1992)
12. J. J. Mac Donald, "J. Chem. Educ.", 67, 5, 381 (1990)
13. M. Hanby, "J. Chem. Educ.", 67, 11, 923 (1990)
14. G. Bourceanu, P. Joulain et V. Locquet, "Entropie", 170, 120 (1992)
15. G. Bourceanu, P. Joulain, A. Bîrzu, I. Bîrzu et V. Melnig, "Entropie", 197, 47 (1996)
16. D. F. R. Gilson, "J. Chem. Educ.", 69, 1, 23 (1992)
17. G. M. Barrow, "J. Chem. Educ.", 65, 2, 123 (1988)
18. G. Bourceanu, V. Melnig, J. Vatamanu and R. Vasiliu "Electrochimica Acta", 43, 205 (1998)
19. T. Brosan, "J. Chem. Educ.", 67, 1, 48 (1990)
20. Z. Xianmin, "J. Chem. Educ.", 66, 5, 401 (1989)
21. V. Schomaker, J. Waser, "J. Chem. Educ.", 65, 11, 969 (1988)

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI

700511 Iași, Păcurari 9, tel./fax 0232 314947

Format: 70×100/16
Coli tip: 35,75
Apărut: 2005
Comanda: 297



Informații și comenzi la: editura@uaic.ro



Absolvent al Facultății de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 1969. Doctor în chimie în anul 1975. În prezent, predă cursul de Termodinamică chimică. Decan al Facultății de Chimie a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

Director de cercetare al CNRS - Franța, 1991-1992. Premiul Academiei Române, 1991. Visiting professor Universitatea din Sofia, 2001, 2004; Universitatea Tehnică din Budapesta, 2002, 2005.

Cărți:

- *Evoluție și autoorganizare în sisteme departe de echilibru* (în colaborare cu I. Grosu și C. Beldie), Ed. Tehnică, București, 1989
- *Fundamentele Termodinamicii Chimice*, Ed. Universității „Al. I. Cuza” Iași, 1998
- *Dinamica neliniară* (în colaborare cu A. Bîrzu, L. Onel), Ed. Matrix-Ro, București, 2003
- *Termodinamica evoluției și dinamică neliniară* (în colaborare cu A. Bîrzu) Ed. Matrix-Ro, București, 2004

ISBN 973-703-138-5



9 789737 031389

